

# Bildung, Zusammensetzung und Sinkgeschwindigkeiten mariner Aggregate



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

DOI 10.3289 / IFM \_ BER \_ 300

vorgelegt von  
Anja Engel  
Kiel  
1998

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
<b>I. Theoretischer Teil</b>	<b>4</b>
<b>1. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1. Die Koagulationstheorie	5
1.2. Eigenschaften von Aggregaten	7
1.2.1. Optische und geometrische Beschreibung	7
1.2.2. Sinkgeschwindigkeit	8
<b>2. Partikelmessung und Partikelverteilung</b>	<b>10</b>
2.1. Der Coulter Counter	10
2.2. Die digitale Bildverarbeitung	12
2.3. Messung von transparenten exopolymeren Partikeln (TEP)	15
2.3.1. Die colorimetrische Methode von Passow & Alldredge (1995)	15
2.3.2. Mikroskopie und Bildverarbeitung von TEP	17
2.4. Die Größenhäufigkeitsverteilung von Partikeln	17
2.5. Besonderheit der Messung verschiedener Partikeltypen	18
2.5.1. Solide solitäre Partikel	18
2.5.2. Transparente exopolymere Partikel (TEP)	19
2.5.3. Aggregate	20
<b>3. Biologische und chemische Analysen</b>	<b>20</b>
3.1 Mikroskopie von Phytoplankton	21
<b>4. Experimente</b>	<b>22</b>
4.1. Aggregatbildung im Rolltank	22
4.1.1. Theorie der Physik im Rolltank	22
4.1.2. Versuchsaufbau	24
4.1.3. Video-Dokumentation der Aggregatbildung	25
4.1.4. Empirische Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten im Rolltank	26
4.2. Aggregation in der Couette-Kammer	29
4.2.1. Versuchsaufbau und Durchführung	29
4.2.2. Messung der Partikelstickiness	31
<b>5. Statistische Auswertung</b>	<b>35</b>

<b>II. Praktischer Teil -Durchgeführte Studien-</b>	<b>37</b>
Studie 1: Einfluß von TEP auf die Aggregatbildung einer Diatomeenkultur, <i>Nitzschia closterium</i> (Ehrenb.)	38
1.1. Einleitung	38
1.2. Material und Methoden	39
1.3. Ergebnisse	43
1.4. Diskussion	53
Studie 2: Variabilität der Partikelstickiness im Verlauf einer Diatomeenblüte -eine Laborstudie-	55
2.1. Einleitung	55
2.2. Material und Methoden	56
2.3. Ergebnisse	58
2.4. Diskussion	69
Studie 3: Partikelverteilung und Aggregatbildung in der Kieler Bucht während der Frühjahrsblüte 1996	72
3.1. Einleitung	72
3.2. Material und Methoden	73
3.3. Ergebnisse	77
3.4. Synthese der Ergebnisse und Diskussion	101
Studie 4: Aggregation und TEP Produktion einer Diatomeen Blüte in der nördlichen Adria 1996	108
4.1. Einleitung	108
4.2. Material und Methoden	109
4.3. Ergebnisse	113
4.4. Diskussion	123
<b>III. Zusammenfassung/ Summary</b>	<b>125</b>
<b>IV. Literatur</b>	<b>137</b>
<b>V. Index</b>	<b>145</b>

## Einleitung:

Die Koagulation von suspendierten Partikeln führt zur Bildung makroskopischer Aggregate („marine snow“), deren Sinkgeschwindigkeit um ein Vielfaches höher liegt, als die ihrer Einzelbestandteile. Aggregate, die in der oberen Wassersäule aus biogenem Material gebildet werden, sind damit effektive Vehikel für den vertikalen Transport organischer Materie (Asper et al., 1992). Über die Sedimentation von Phytoplanktonaggregaten wird im besonderen der durch die Primärproduktion fixierte Kohlenstoff aus der im Austausch mit der Atmosphäre stehenden Deckschicht entfernt (Shanks & Trent, 1980). Es ist somit verständlich, daß in dem internationalen Bestreben, den Kohlenstoffkreislauf hinsichtlich klimarelevanter Prozesse zu erforschen, die Aggregatforschung in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erlangt hat.

Trotz eines soliden theoretischen Konzeptes über die physikalischen Prozesse, die zur Aggregation von Partikeln führen (Hunt, 1982, Mc Cave, 1984, Jackson, 1990), steht die Untersuchung der Bildung von natürlichen Aggregaten, ihrer Zusammensetzung und ihrer Sinkgeschwindigkeit erst am Anfang. Dies mag zum einen darin begründet sein, daß Aggregate sehr zerbrechlich sind und mit den herkömmlichen Geräten der Probennahme, wie Wasserschöpfer und Planktonnetz, nicht zu erfassen sind. Zum anderen sind natürliche Partikel, wie Phytoplankton, in ihrem Aggregationsverhalten sehr variabel (Kiorboe et al., 1990). Hinzu kommt, daß in natürlichen Systemen sich die verschiedenen physikalischen Prozesse, die für die Kollision von Partikel verantwortlich sind, überlagern.

Besonders häufig ist in vielen Meeresgebieten die Bildung von Aggregaten während der Frühjahrsblüte von Diatomeen beobachtet worden (Alldredge & Gottschalk, 1989, Riebesell, 1991, Kiorboe et al., 1994). Die Analyse der Aggregate zeigte, daß neben den Diatomeen, eine Gruppe diskreter Partikel vorhanden war, die erst durch die Anfärbung mit polysaccharidspezifischen Farbstoffen sichtbar wurden (Alldredge et al. 1993). Die Bedeutung dieser transparenten exopolymeren Partikeln (TEP) für die Aggregation von Partikeln scheint auf-

grund ihrer hohen Klebrigkeit immens zu sein (Passow et al., 1994, Logan et al., 1995, Passow & Alldredge, 1995).

Transparente exopolymere Partikel (TEP) werden selbst über die Aggregation von gelösten und colloidalen Polysacchariden gebildet (Chin et al., 1998). Diese werden ihrerseits über Exsudation von Mikroorganismen, insbesondere von Diatomeen, an das Wasser abgegeben. Der damit hergestellte Weg von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) zu partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) zu schnell sinkenden Aggregaten eröffnet eine neue Dimension der „biologischen Pumpe“ und wurde erst in jüngster Zeit anerkannt (Wells, 1998).

Wie schnell natürliche Aggregate sinken, ist erst zum Teil untersucht. Angaben bezüglich ihrer Sinkgeschwindigkeit reichen in der Literatur von 42-870 m/ Tag für Aggregate von 0,5 mm Größe (Gibbs, 1985, Alldredge & Gottschalk, 1988). Auch der Anstieg der Sinkgeschwindigkeit mit der Größe von Aggregaten ist sehr variabel. Methoden, mit denen die Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten *in situ* bestimmt werden kann, sind sehr aufwendig, da sie entweder den Einsatz von Tauchern oder von anspruchsvollen Kamerasystemen erfordern. Experimentelle Versuche, die Sinkgeschwindigkeit von *in vitro* gebildeten Aggregaten zu bestimmen, wurden bislang in Sinksäulen durchgeführt (Gibbs, 1985, Lick et al., 1993, Jähmlich, 1995). Dabei tauchte das Problem auf, daß die Aggregate durch die Beprobung kollabieren können, was zu einer Überschätzung der tatsächlichen Sinkgeschwindigkeit führt (Alldredge & Gottschalk, 1988).

Um zu einem besseren Verständnis der Bildung, Zusammensetzung und Sinkgeschwindigkeit von marinen Aggregaten zu gelangen, wurden in dieser Arbeit folgende Fragestellungen verfolgt:

- Welche biogenen Faktoren beeinflussen die Bildung von Aggregaten?

Hierbei wurde im besonderen die Bedeutung von transparenten exopolymeren Partikeln (TEP) untersucht.

## I. Theoretischer Teil

- Wie unterscheidet sich die biochemische und taxonomische Zusammensetzung natürlicher Aggregate von dem nicht-aggregierten Material ?

Die Untersuchungen hierzu wurden an Aggregaten aus Wasserproben der westlichen Ostsee und der nördlichen Adria durchgeführt. Die Bildung der Aggregate erfolgte im Labor.

- Wie hoch ist die Sinkgeschwindigkeit von Phytoplanktonaggregaten und welche Faktoren beeinflussen sie?

Zu dieser Fragestellung wurde eine Methode entwickelt, bei der sowohl die Sinkgeschwindigkeit eines Aggregates als auch seine Größe und Form simultan bestimmt werden kann, ohne daß das Aggregat aus dem experimentellen System in dem es gebildet wurde, isoliert werden muß.

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. In dem ersten Teil werden zum einen die theoretischen Grundlagen und die besonderen Eigenschaften von Aggregaten dargestellt. Zum anderen werden die Meßmethoden und experimentellen Ansätze beschrieben, die allen durchgeführten Untersuchungen zugrunde liegen. Die durchgeführten Untersuchungen werden im zweiten Teil der Arbeit in Form von in sich abgeschlossenen Einzelstudien präsentiert.

## **I. Theoretischer Teil**

## 1. Theoretische Grundlagen

### 1.1. Die Koagulationstheorie

Die Bildung von Aggregaten wird i.a. mit Begriffen der Koagulationstheorie beschrieben. Sie ist die Grundlage numerischer Aggregations-Modelle (McCave, 1984, Jackson, 1990, Hunt, 1992, Riebesell & Wolf-Gladrow, 1993) und geeignet, die beobachtete Aggregation und Sedimentation von Phytoplanktonblüten zu erklären (Hill, 1992, Kiorboe et al., 1994, Ruiz, 1997).

Nach der Koagulationstheorie ist Aggregation zum einen abhängig von der Rate, mit der Partikel untereinander kollidieren (Kollisionsrate) und zum anderen von der Häufigkeit, mit der sie nach der Kollision aneinander haften bleiben (Koagulationseffizienz). Die Koagulationseffizienz wird von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikeloberfläche bestimmt. Die Mechanismen, die zwei Partikel zur Kollision bringen, sind in ersten Linie physikalischer Natur. McCave (1984) zeigte anhand von numerischen Modellen, daß für Partikel im Bereich  $<1\mu\text{m}$  die Brownsche Eigenbewegung häufigster Kollisionsfaktor ist. Größere Partikel können sowohl durch turbulente u./ o. laminare Scherung als auch durch differentielle Sedimentation („differential settlement“) miteinander in Kontakt gebracht werden (Abb. 1).

Ob unter natürlichen Bedingungen die Scherung oder das „differential settlement“ der wesentliche Kollisionsfaktor ist, hängt sowohl von der Größe der Partikel als auch von der Turbulenz im System ab (McCave, 1984). Modellergebnisse zeigten, daß die Kollision großer Partikel mit sehr kleinen, sowie die von gleich großen Partikeln aufgrund von Scherung erfolgt. Für Partikel im Bereich  $5\text{--}50\mu\text{m}$ , z.B. Diatomeen, wird die Koagulation über das „differential settlement“ dominiert. Neben der physikalischen Koagulation können auch biologische Prozesse, wie die Bildung und Abgabe von Filtrationsnetzen bei Appendicularien und Pteropoden, zu Aggregaten führen (Alldredge & Silver, 1988).



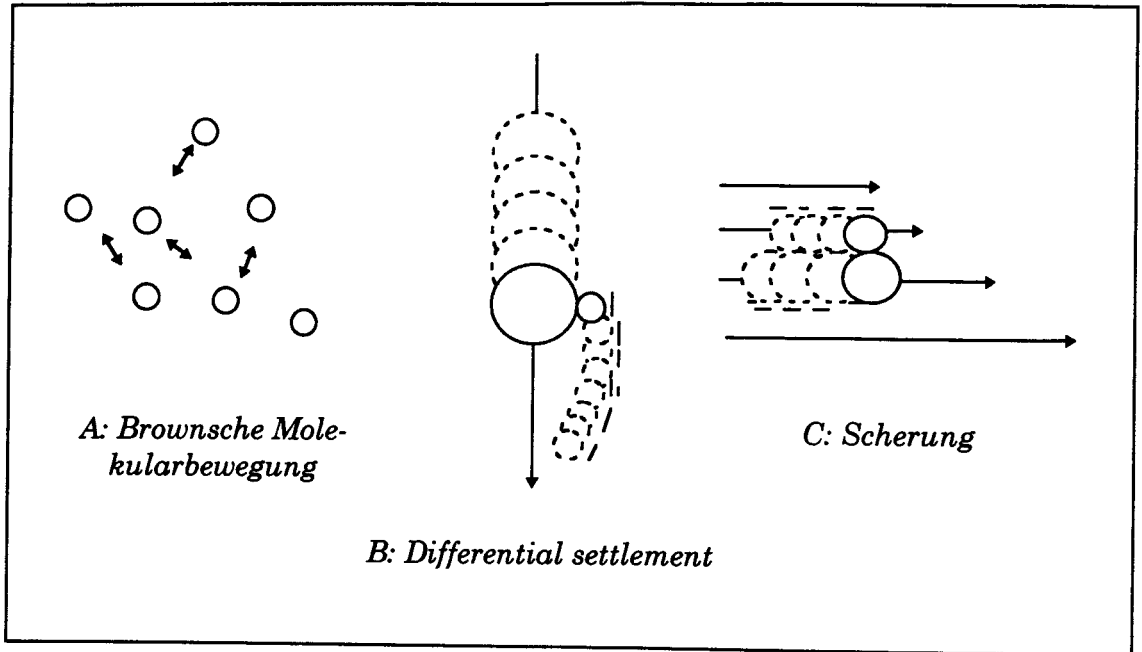


Abb.1: Darstellung der drei Hauptkollisionsmechanismen, die zur Bildung von Aggregaten führen. A: Ungeordnete, thermische Eigenbewegung von Partikeln (Brownsche Molekularbewegung), B: Unterschiedliche Sinkgeschwindigkeit von Partikeln („differential settlement“) und C: sowohl turbulente als auch laminare Scherung führen zu Geschwindigkeitsunterschieden in einer Flüssigkeit und zur Kollision der mitgeführten Partikel.

Während der Kollisionsmechanismus im wesentlichen von der Größe der Partikel bestimmt wird, ist die Kollisionsrate hauptsächlich von der Partikelkonzentration abhängig. Bei starkem Anstieg der Partikelkonzentration, wie zu Zeiten von Phytoplanktonblüten, kann die Bildung und anschließende Sedimentation von Aggregaten das Populationswachstum ausbalancieren (Jackson & Lochmann, 1992). Die maximale Zellkonzentration- „kritische Konzentration“ ( $C_{cr}$ ) ist dann eine Funktion der Wachstumsrate ( $\mu$ ), der „Klebrigkeit“ der Zellen (Stickiness,  $\alpha$ ), der Größe ( $d$ ) und des Koagulationsmechanismus. Für Scherung ( $G$ ) gilt nach Kiorboe et al. (1994):

$$(1) \quad C_{cr} = 0,384 \mu (\alpha G d^3)^{-1}$$

mit:

$$C_{cr}: \text{cm}^{-3} \quad \mu: \text{s}^{-1} \quad \alpha: \text{dimensionslos} \quad G: \text{s}^{-1} \quad d: \text{cm}$$

## 1.2. Eigenschaften von Aggregaten

### 1.2.1 Optische und geometrische Beschreibung

Aggregat ist ein weit gefaßter Begriff, der alle Partikel beinhaltet, die durch Aggregation gebildet wurden. Aufgrund ihrer Zerbrechlichkeit sind Aggregate bei der herkömmlichen Beprobung mit Wasserschöpfern und Planktonnetzen lange Zeit unerkannt geblieben (Riley, 1963). Erst die direkte Unterwasserbeobachtung durch Taucher oder mit Hilfe von Kameras zeigte die Existenz von Aggregaten (Trent, Shanks & Silver, 1978), was sich in der charakteristischen Namensgebung widerspiegelt. So werden makroskopisch sichtbare Aggregate ( $>500\text{ }\mu\text{m}$ ) i.a. als „marine snow“ bezeichnet (nach Suzuki & Kato, 1953). Flocken sind eher sphärische Makroaggregate. Sie werden in dieser Arbeit konkreter über ein Achsenverhältnis von  $>0,5$  definiert. Besonders langgestreckte Makroaggregate werden regelmäßig in der Adria (Stachowitsch et al., 1990) aber auch am Ende von Diatomeenblüten (Eisma, 1986, Riebesell, 1991) beobachtet. Eisma (1986) bezeichnete diese Art als „stringer“, die hier konkreter als Partikel mit einem Achsenverhältnis von  $<0,5$  definiert werden.

Aggregate sind typischerweise sehr unregelmäßige und poröse Objekte, deren optisches Volumen um ein Vielfaches höher ist als die Summe der Volumina der Einzelbestandteile. Aufgrund dieser hohen Irregularität und Porosität- der Wassergehalt beträgt in der Regel mehr als 99%- lassen sich viele wichtige Eigenschaften wie die Masse oder die Dichte eines Aggregates nicht aus seinen euklidischen Maßen bestimmen. Verschieden Autoren haben darauf hingewiesen, daß Aggregation zur Bildung fraktaler Strukturen führt, deren Eigenschaften mit Hilfe der fraktalen Geometrie besser beschrieben werden können als mit der euklidischen Geometrie (siehe Review bei Meakin 1991). So wird das solide Volumen eines Aggregates:  $V = a^b$  nicht mit  $b=3$  sondern mit  $b=D_3$  skaliert.  $D_3$  ist keine ganze Zahl, woraus sich der Begriff der fraktalen (gebrochenen) Dimension ableitet. Theoretisch gilt, daß die dreidimensionale fraktale Dimension ( $D_3$ ) gleich der zweidimensionalen fraktalen Dimension ( $D_2$ ) ist, wenn  $D_3 < 2$  ist (Meakin, 1991). Logan und Wilkinson (1990) berechneten für marine Aggregate

(>400  $\mu\text{m}$ ) fraktale Dimensionen von  $D_3 < 2$ . Damit kann die Beziehung  $D_3 = D_2$  genutzt werden, um von  $D_2$ , die relativ einfach über (zweidimensionale) digitale Bildverarbeitung bestimmt werden kann, auf  $D_3$  zu schließen.

### 1.2.2. Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten

Die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels in einer Flüssigkeit resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen der Schwerkraft ( $F_s$ ), die auf den Partikel wirkt und der Druckwiderstandskraft der Flüssigkeit ( $F_r$ ):

$$(2) \quad F_s = F_r \quad g (\rho_p - \rho_f) V = (1/2) C_d A U^2 \rho_f$$

Damit ergibt sich für das Quadrat der Sinkgeschwindigkeit ( $U$ ):

$$(3) \quad U^2 = [(2 g \Delta \rho V) / (\rho_f C_d A)]$$

mit:

$U$ : Sinkgeschwindigkeit ( $\text{cm s}^{-1}$ )

$g$ : Erdbeschleunigung ( $\text{cm s}^{-2}$ )

$\Delta \rho = \rho_p - \rho_f$ : Dichtedifferenz („excess density“) des Partikels ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$\rho_p$ : Dichte des Partikels ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$\rho_f$ : Dichte des Seewassers ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$V$ : Volumen ( $\text{cm}^3$ )

$C_D$ : Widerstandsbeiwert

$A$ : Querschnittsfläche des Partikels rechtwinklig zur Fallrichtung ( $\text{cm}^2$ )

Für kleine Reynoldszahlen ( $< 0,5$ ) werden laminare Bedingungen um den absinkenden Partikel herum angenommen. Mit einem Widerstandsbeiwert von:

$$(4) \quad C_D = 24 / \text{Re}$$

und der Reynoldszahl:

$$(5) \quad Re = d U / \nu$$

mit:

$\nu$  : kinematischer Viskosität ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

d: Durchmesser (cm)

entspricht (3) der Gleichung von Stokes:

$$(6) \quad U = ((2/9) g r^2 \Delta\rho) / (\rho_f \nu)$$

Bei höheren Reynoldszahlen wird der Widerstandsbeiwert zu einer komplizierten Funktion der Form und der Reynoldszahl und kann nur empirisch bestimmt werden. Nach White (1974) gilt für solide Partikel bei höheren Reynoldszahlen:

$$(7) \quad C_D = (24 / Re) + 0,4 + (6 / (1 + (Re)^{0,5}))$$

Bei höheren Reynoldszahlen ist die Widerstandskraft, die auf einen porösen Partikel wirkt, größer als die auf einen gleich großen soliden Partikel (Malisyyah & Polikar, 1980).

Aufgrund der hohen Porosität von Aggregaten ist für die Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit die Kenntnis der „excess density“ von großer Bedeutung. Sie kann unter bestimmten Annahmen für den Widerstandsbeiwert aus empirisch bestimmten Sinkgeschwindigkeiten durch Umstellen der Gleichungen (3) oder (6) berechnet werden. Eine direkte Bestimmung der „excess density“ ist möglich, wenn die Porosität des Aggregates und die Dichte der Einzelbestandteile bekannt sind. Die Porosität ( $p$ ) ist der Volumenanteil eines Aggregates, der von der umgebenden Flüssigkeit, dem Seewasser, eingenommen wird. Für  $p$  gilt:

$$(8) \quad p = 1 - \frac{\text{Summe der Volumina der Einzelbestandteile}}{\text{Volumen des Aggregates}}$$

Dabei wird das Volumen des Aggregates definiert als das optisch erkennbare Volumen, das von dem Aggregat eingenommen wird. Ist  $\rho_s$  die Dichte der Partikel in einem Aggregat, so berechnet sich die Dichte eines Aggregates ( $\rho_a$ ) nach:

$$(9) \quad \rho_a = [(\rho_s (1-p)) + (\rho_n p)]$$

Damit gilt für die „excess density“ :

$$(10) \quad \Delta\rho = [(\rho_s (1-p)) + (\rho_n p)] - \rho_n$$

## 2. Partikelmessung und Partikelverteilung

Das natürliche Partikelspektrum im Meer ist kontinuierlich und umfaßt mehrere Zehnerpotenzen auf der Größenskala (McCave, 1984). Eine Meßmethodik mit der die lückenlose Erfassung aller Größenklassen von mikroskopisch kleinen solitären Partikel bis zu Markoaggregaten möglich ist, steht nicht zu Verfügung.

### 2.1. Der Coulter Counter

Solide Partikel im Größenbereich von ca.  $1 \cdot 10^2 \mu\text{m}$  können mit dem Coulter Counter quantitativ erfaßt und vermessen werden (Coulter, 1957). Das Meßprinzip des Gerätes basiert darauf, daß eine Wasserprobe durch eine Kapillare gesaugt wird, an der ein elektrisches Feld anliegt. Immer wenn ein Partikel die Kapillaroöffnung passiert, deren Größe bei quantitativen Untersuchungen zwischen 15 und  $500 \mu\text{m}$  Öffnungsdurchmesser variiert werden kann, verändert sich die Dielektrizitätskonstante im Feld und der entsprechende Impuls wird elektronisch registriert. Mit dem Partikelvolumen ändert sich die Impulsstärke, so daß, nach vorangegangener Kalibrierung des Systems, jeder Impulsstärke eine Größe zugeordnet werden kann.

Die Einteilung der Größe erfolgt nach dem äquivalenten Durchmesser (ESD, equivalent spherical diameter) einer Kugel, deren Volumen dem des gemessenen Partikels entspricht. Da i.a. die Häufigkeit von suspendierten Partikeln mit der Größe abnimmt, wurde in dieser Arbeit eine logarithmische Skalierung mit 256 Größenklassen gewählt. Der Anstieg der Größenintervalle im logarithmischen Meßmodus entspricht dann  $2^{1/50}$  (Coulter Electronics Limited, 1987). Der Coulter Counter kann theoretisch alle Partikelgrößen im 2-60% Bereich der Kapillar-Öffnung messen. Aus Erfahrung mit dem hier verwendeten Gerät (Coulter Multisizer) wurde jedoch der 4-60% Größenbereich als vertrauenswürdig angesehen.

Das äquivalente Kugelvolumen (ESV) von Partikeln einer Größenklasse wurde aus dem arithmetischen Mittel der unteren und oberen Klassengrenze errechnet:

$$(11) \quad \text{ESV}_i = \frac{3}{4} \pi [(\text{ESD}_i + \Delta \text{ESD})/2]^3$$

Die Berechnung der soliden Volumenkonzentration ( $\phi$ ) einer Probe erfolgte durch Addition der Volumenkonzentrationen pro Größenklasse:

$$(12) \quad \phi = \sum_{i=1}^{256} [(n_i \text{ ESV}_i) / V]$$

mit: V: Meßvolumen

$n_i$ : Anzahl pro Größenklasse (i)

### 2.2. Die digitale Bildverarbeitung

Die Größe der mit der digitalen Bildverarbeitung erfaßbaren Partikel hängt im wesentlichen von der Auflösung des optischen Systems ab. Ein Beispiel: Für die Vermessung von makroskopisch sichtbaren Aggregaten wurde eine analoge Videokamera mit einem 80mm Makro Objektiv verwendet. Die Bildfläche betrug  $7,46 \text{ cm}^2$ . Bei einer digitalen Bildfläche von  $800 \times 600$  Pixel liegt die untere Auflösungsgrenze bei  $0,0015 \text{ mm}^2$  pro Pixel. Wird als optisches System an die Kamera ein Mikroskop angeschlossen, ist die untere Auflösungsgrenze bei gleicher Pixelfläche wesentlich geringer. So betrug z. B. bei 400-facher mikroskopischer Vergrößerung die untere Auflösungsgrenze  $0,27 \text{ }\mu\text{m}^2$  pro Pixel.

Die Digitalisierung und Verarbeitung der Videobilder erfolgte auf einem Power Macintosh 7500/100 mit integrierter Videokarte und einer S-VHS Anschlußmöglichkeit (Abb. 2). Die Bilder wurden von einem Panasonic Recorder im PAL Systemformat auf den Rechner übertragen. Die Auswertung der digitalisierten Bilder erfolgte mit dem Bildverarbeitungsprogramm NIH-Image 160.ppc, einem Shareware Programm des National Institute of Health, U.S.A. Mit diesem Programm können Partikel gezählt und vermessen, sowie ihre Position im Bild mittels x-y Koordinaten erfaßt werden. Folgende Größen wurden routinemäßig bei allen Partikeln vermessen :

- die Aufsichtsfläche (A)
- Perimeter (P)
- Major ( $\cong$  Länge)
- Minor ( $\cong$  Breite)
- die x-Feret Länge
- die y-Feret Länge
- Die Position innerhalb der x-y Ebene

Der Perimeter entspricht der Länge der Umrißlinie des Objektes. Major und Minor sind Maßeinheiten für die Länge und Breite eines Objektes und ergeben

sich aus einer kalkulierten, umschließenden Ellipse (Loebl, 1985). Die x- und y-Feret-Längen geben die maximalen Ausdehnung des Objektes im x- y Koordinatensystem an (Abb.2). Aus den gemessenen Größen wurden folgende berechnet:

Das Optische Volumen (OV) als Volumen eines Rotationsellipsoides:

$$(13) \quad OV = \pi (\text{Minor})^2 (\text{Major}) / 6$$

Die Querschnittsfläche ( $A_q$ ) als Querschnittsfläche eines entweder langgestreckten (14) oder zusammengedrückten (15) Rotationsellipsoides (Terminologie nach Bronstein & Semendajew, 1976):

$$(14) \quad A_q = \pi (\text{Minor})^2 / 4$$

$$(15) \quad A_q = \pi (\text{Major})^2 / 4$$

Die Entscheidung, ob ein Objekt einem langgestreckten oder einem zusammengedrückten Rotationsellipsoid entsprach, wurde anhand der Ausrichtung des Objektes zur y-Achse getroffen. Für  $y\text{-Ferret} > x\text{-Ferret}$  wurde  $A_q$  nach (14) berechnet, für  $y\text{-Ferret} < x\text{-Ferret}$  nach (15).

Die zweidimensionale fraktale Dimension ( $D_2$ ) wurde bestimmt aus der Steigung der linearen Regression von:

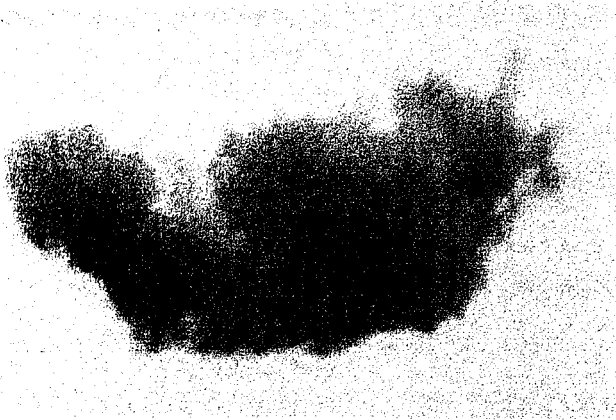
$$(16) \quad \log(A) \text{ gegen } \log(\text{Major})$$

Die eindimensionale fraktale Dimension ( $D_1$ ) wurde bestimmt aus der Steigung der linearen Regression von:

$$(17) \quad \log(P) \text{ gegen } \log(\text{Major})$$

(16 und 17 nach: Kilps et al. 1994, Chen & Eisma, 1995)





Digitalisierte Abbildung eines Aggregates im Rolltank. Vergrößerung (1:16). Digitalisiert wurde das Videobild auf einem Macintosh PPC mit integrierter Videokarte.



**Das „Thresholding“-Verfahren:**

In diesem Arbeitsschritt wird das Bild nach Helligkeitswerten segmentiert. Alle Pixel, dunkler als ein gewählter Grenzwert, werden als Objekt definiert -hier grau dargestellt- alle anderen als Hintergrund -hier weiß dargestellt. In dem binären Bild werden die Pixel des Bildes entweder als Objekt oder Hintergrund gewertet.

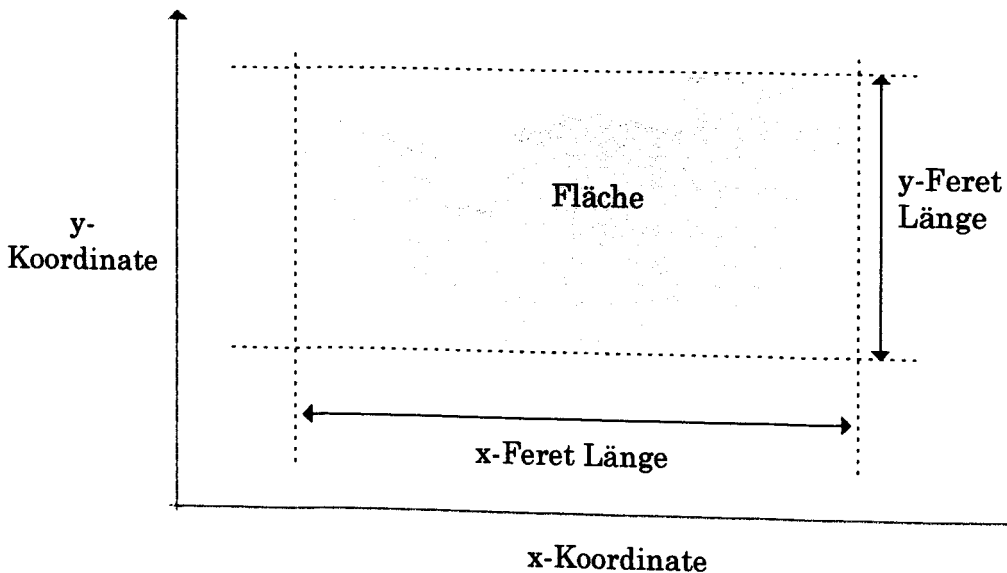


Abb.2: Schematische Darstellung der digitalen Bildverarbeitung am Beispiel von Aggregaten. Ein Aggregat kann im binären Bild nach verschiedenen Optionen vermessen werden (s. Text). Die Position des Objektes in der Bildfläche wird durch x- und y Koordinaten angegeben.

### 2.3. Messung von transparenten exopolymeren Partikeln (TEP)

TEP sind eine relativ neu beschriebene Gruppe diskreter Partikel im Größenbereich von ca.  $1\text{-}10^4\text{ }\mu\text{m}$ , die aus polysaccharidreichen Zellexsudaten gebildet werden (Alldredge et al., 1993).

An sich transparent werden TEP durch den kationischen Farbstoff Alcian Blau sichtbar gemacht. Alcian Blau geht Komplexbindungen mit anionischen Carboxyl- und Halbestersulfatgruppen von sauren Polysacchariden ein (Horobin, 1988). Diese Färbereigenschaft ist die Grundlage sowohl für die mikroskopische Bestimmung als auch für die colorimetrische Messung von TEP. Für den Nachweis von TEP wird eine wäßrige Lösung von 0,06% Essigsäure und 0,02% Alcian Blau verwendet. Da die Farblösung zur Flockung neigt, sollte sie vor der Verwendung über  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  Membranfilter (Nucleopore) vorfiltriert werden.

#### 2.3.1. Die colorimetrische Methode von Passow & Alldredge (1995)

Für die colorimetrische Messung werden TEP auf Membranfilter (Nucleopore,  $0,4\text{ }\mu\text{m}$ ) filtriert und mit Alcian Blau angefärbt. Bei natürlichen Proben liegt das Filtrationsvolumen je nach Partikelgehalt etwa zwischen  $5\text{ cm}^3$  und  $200\text{ cm}^3$ . Da Alcian Blau mit Meersalz reagiert, werden die Filter kurz nach dem Trockenfallen gefärbt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Blindwerte werden über Anfärben des reinen Filters erstellt. Die Filter werden für mindestens zwei, maximal 20 Stunden mit  $6\text{ cm}^3$  einer 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt und die Lösung anschließend bei 787 nm im Photometer gemessen. Die Methode ist semiquantitativ, da sie über die Kalibrierung der Färbelösung mit einem colorimetrisch äquivalenten Polysaccharid (Gum Xanthan) eine standardisierte Quantifizierung erlaubt. Für die Kalibration werden  $15\text{ }\mu\text{g}$  Gum Xanthan Pulver in  $200\text{ cm}^3$  destilliertem Wasser suspendiert und mit einem Homogenisator so lange zerkleinert, bis mit bloßem Auge keine Flocken zu erkennen sind. Da Gum Xanthan nach Wasserzugabe aufquillt, wird nach ca. 30 Minuten erneut homo-

## I. Theoretischer Teil

genisiert. Mit diesem Verfahren soll eine Partikelverteilung des Gum Xanthan ähnlich der der natürlichen TEP erzielt werden. Zur Bestimmung der Gum Xanthan Konzentration werden verschiedenen Volumina der Lösung in jeweils mindestens drei Parallelen auf gewogene Nucleoporefilter filtriert und das Trockengewicht der Filter mit einer analytischen Mikrowaage (Genauigkeit: 0,001 mg) gemessen. Da die Filter sich bei der Trocknung statisch aufladen, kann keine elektronische Waage benutzt werden. Für die Gewichtsbestimmung von Nucleoporefiltern erwies sich in dieser Arbeit die Satorius 4501 Microwaage als geeignet. Die gleichen Volumina der Kalibrationslösung werden wie die Proben gefärbt und die Extinktion im Photometer gemessen. Der Eichfaktor der Färbelösung ergibt sich aus den Konzentrations- und Extinktionswerten nach:

$$(18) \quad F = C V_{st} / (E_{P\ 787} - E_{B\ 787})$$

mit:

F: Eichfaktor [ $\mu\text{g}$ ]

C: Gum Xanthan Konzentration [ $\mu\text{g dm}^{-3}$ ]

$E_{P\ 787}$ : Extinktion der Probe bei 787 nm

$E_{B\ 787}$ : Extinktion des Blindwertes bei 787 nm

$V_{st}$ : Filtriertes Volumen für die Extinktionsbestimmung des Standards [ $\text{dm}^3$ ]

Damit läßt sich die Konzentration von TEP auf die äquivalente Extinktion des Standardpolymers beziehen:

$$(19) \quad C_{TEP} = (E_{P\ 787} - E_{B\ 787}) F V_P^{-1}$$

$C_{TEP}$ : TEP Konzentration [ $\mu\text{g Xanthan Equivalent dm}^{-3}$ ]

$V_P$ : filtriertes Probenvolumen [ $\text{dm}^3$ ]

### 2.3.2. Mikroskopie und Bildverarbeitung von TEP

Für die mikroskopische Auswertung von TEP wurden Dauerpräparate nach der Methode von Passow und Alldredge (1994) angefertigt. Dabei wurden die Partikel auf Nucleopore Filter ( $0,4\ \mu\text{m}$ ) filtriert und mit Alcian Blau angefärbt. Mit Hilfe der Filter-Freeze-Technik (Hewes und Holm-Hansen, 1983) werden die Partikel auf einen Glasträger übertragen und mit einem Glycerin-Gelantine Gel überzogen.

Die Dauerpräparate sollten direkt nach der Probennahme erstellt werden, da sich das Größenspektrum während der Lagerung ändern kann. Pro Probe wurden mindestens zwei Präparate angefertigt. Von jedem Präparat wurden je nach TEP Dichte 25-40 Bildausschnitte zufällig ausgewählt und mit einer Sony Mikroskop-Farbkamera abgefilmt. Die optische Auflösung der Aufnahmen entsprach bei 200-facher Vergrößerung  $2,71\ \mu\text{m}^2$  pro Pixel, bei 250-facher Vergrößerung  $1,12\ \mu\text{m}^2$  pro Pixel und bei 400-facher Vergrößerung  $0,27\ \mu\text{m}^2$  pro Pixel. Die Zählung und Vermessung von TEP erfolgte mit Hilfe der digitaler Bildverarbeitung auf einem Macintosh Power PC 7500/100 mit dem Programm NIH Image 160.ppc.. Zur Fehlerminimierung wurden nur Partikel mit mindestens 20 Pixel erfaßt. Partikel, die den Bildrand überschritten, wurden nicht berücksichtigt.

### 2.4. Die Größenhäufigkeitsverteilung von Partikeln

Die Größenhäufigkeitsverteilung (GHV) von suspendierten Partikeln entspricht in marinen pelagischen Systemen i.a. einer Potenzfunktion mit  $N(l) = k\ l^{-\beta}$  (Sheldon, 1972, Mc Cave, 1984).  $N(l)$  ist die Summe aller Partikel größer als eine charakteristische Größe  $l$ . Für  $l$  können verschiedene, skalierbare Größen eingesetzt werden, wie z.B. das Volumen, die größte oder die mittlere Länge sowie der äquivalente Kugeldurchmesser (Mc Cave, 1984, Li & Logan, 1995). Die Steigung ( $\beta$ ) der GHV ist ein charakteristisches Maß der Verteilung. Ein Wert von  $\beta=3$  entspricht gleichen Partikelvolumina in logarithmisch ansteigenden Größenklas-

sen. Die Interpretationsmöglichkeiten des Wertes  $\beta$  lassen sich an einem Beispiel verdeutlichen. Befinden sich in einem ausgewählten Bereich der Größenskala viele Partikel im unteren Größenklassenbereich, z.B. einzellige Algen, so ist die Größenhäufigkeitsverteilung sehr steil, d.h. der Wert für  $\beta$  ist groß. Aggregieren die Partikel untereinander, so treten zunehmend Partikel aus den unteren Größenklassen in die oberen über, die Partikelhäufigkeitsverteilung flacht ab, der Wert für  $\beta$  sinkt (Abb.3). Werden durch Wachstum und Teilung der Zellen mehr kleine Partikel produziert als aggregieren, so verschiebt sich die Größenhäufigkeitsverteilung wieder zu den kleineren Größenklassen und  $\beta$  steigt an.

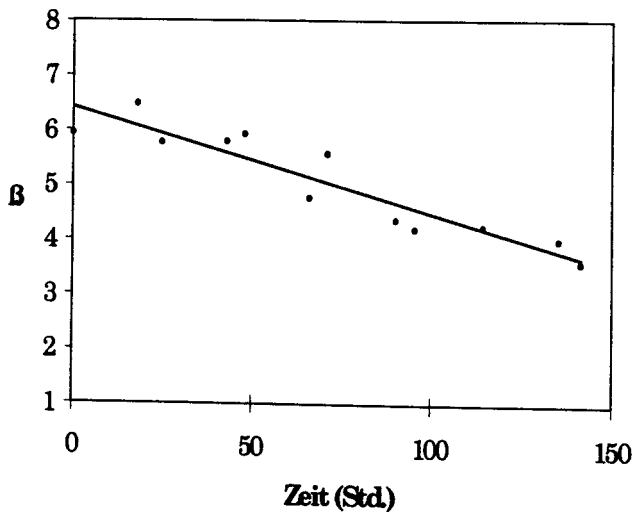


Abb.3 Abnahme der Steigung ( $\beta$ ) der Größenhäufigkeitsverteilung einer Diatomeenkultur (*Chaetoceros neogracilis*) im Verlauf der Aggregation in einem Roll-tank (1995, eigene Messung).

Der Wert  $\beta$  wurde aus der Steigung  $-(\beta+1)$  der linearen Regressionsgeraden  $\log [d(N)/d(l)]$  gegen  $\log [d(l)]$  berechnet.

## 2.4. Besonderheiten bei der Messung verschiedener Partikeltypen

### 2.4.1. Solide solitäre Partikel

Solide solitäre Partikel stellten bei der Messung den einfachsten Partikeltyp dar. Im untersuchten Größenbereich handelt sich in den meisten Fällen um einzelliges Phytoplankton, dessen Masse-zu-Volumen-Verhältnis, zumindest innerhalb

einer Art, annähernd konstant ist. Partikel dieses Typus lassen sich ohne weiteres im Coulter Counter vermessen.

### 2.4.2. Transparente exopolymere Partikel (TEP)

In den durchgeführten Untersuchungen wurde davon ausgegangen, daß TEP im Coulter Counter nicht quantitativ erfaßbar sind (Alldredge et al., 1993). Eine Erklärung dafür ergibt sich daraus, daß TEP Gele mit einem Wassergehalt von >99% sind. Es wird angenommen, daß das im Gel gebunden Wasser dem Wasser entspricht, in dem TEP gebildet wurde (Alldredge & Crocker, 1995). Da sich dementsprechend die Dielektrizitätseigenschaften von TEP nicht von dem der Wasserprobe unterscheiden, können TEP im Coulter Counter nicht detektiert werden. Kiorboe & Hansen (1993) gehen allerdings davon aus, daß TEP im Coulter Counter erfaßt werden können, wenn sie stark von Bakterien besetzt sind. Es bleibt jedoch die Frage, ob das angegebene Volumen der mit Bakterien besetzten TEP nicht nur die Summe der Bakterienvolumina ist.

TEP sind mikroskopisch nur nach Anfärbung mit polysaccharidspezifischen Farbstoffen, wie Alcian Blau erkennbar. Die Methode der mikroskopische Analyse erfordert vor der Anfärbung die Filtration von TEP. Die dreidimensionale Struktur von TEP ist daher unbekannt. Dem Beispiel von Kiorboe & Hansen (1993), Dam & Drapeau (1995) und Mari & Kiorboe (1996) folgend, wurde davon ausgegangen, daß TEP kugeläquivalente Partikel sind. Die Berechnung des äquivalenten Kugelvolumens (ESV) sowie des äquivalenten sphärischen Durchmessers (ESD) erfolgte aus der mit der Bildverarbeitung gemessenen Fläche von TEP und könnte damit fehlerbehaftet sein.

Zur Bestimmung der TEP Größenhäufigkeitsverteilung  $N(l) = a \cdot (l)^{-3}$  wurden die Partikel in mehrere Größenklassen nach der Länge (Major) oder dem ESD eingeteilt. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Literaturdaten wurde eine logarithmische Skalierung der Größenklassen gewählt, bei der jede Größenklasse doppelt so groß ist wie die vorherige.

### 2.4.3. Aggregate

Es wurde davon ausgegangen, daß Mikroaggregate  $< 60 \mu\text{m}$  ESD im Coulter Counter bei Verwendung einer  $100 \mu\text{m}$   $\varnothing$  Kapillare gemessen werden können. Sollte in Proben mit Mikroaggregaten zusätzlich die numerische Konzentration der solitären Partikel bestimmt werden, so wurde die Probe vor der Messung für ca. 1 Minute mit dem Rührstab im Coulter Counter heftig gerührt.

Das solide Volumen von Aggregaten  $> 500 \mu\text{m}$  wurde folgendermaßen bestimmt: Zunächst wurde das Aggregat mit in einem definierten Wasservolumen ( $0,2 \mu\text{m}$  vorfiltriertes Seewasser gleicher Salinität) verdünnt und durch Rühren im Coulter Counter suspendiert. Von dieser Suspension wurde dann die Volumenkonzentration ( $\phi$ ) gemessen (s. (12)). Das solide Volumen (SV) des Aggregates berechnet sich somit aus:

$$(20) \quad \text{SV} = \phi V_{\text{susp.}}$$

mit:

$V_{\text{susp.}}$ : Volumen der Suspension ( $\text{dm}^3$ )

## 3. Biologische und chemische Analysen

Die Messung von biologischen bzw. für die Beschreibung eines biologischen Systems wichtigen Variablen war Bestandteil aller Untersuchungen. Da die Messmethodik den üblichen Standardverfahren entsprach, wird im folgenden nur kurz auf die entsprechenden Referenzen verwiesen (Tab.1). Abweichungen vom Standardprotokoll, sowie die Angabe der Filtrationsvolumina finden sich in den jeweiligen Kapiteln „Material und Methoden“ der Einzelstudien.

Tab. 1: Übersicht der angewendeten Standard-Verfahren zur Messung biologischer und chemischer Variablen.

<b>Variable</b>	<b>Probenaufbereitung</b>	<b>Analyse</b>
Nährsalze: $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_4$	ggf. Tiefkühlung	Colorimetrische Messung nach Korolef (1983)
Partikulärer organischer Kohlen- stoff (POC) und Stick- stoff (PON)	Filtration auf Glasfaserfilter (GF/F)	CHN- Analyser (CHN-O-rapid, Haereus)
Partikuläres Silikat (PSi)	Filtration auf Cellulose- acetatfilter	Colorimetrische Messung nach v. Bodungen et al. (1991)
Trockengewicht (TG)	Filtration auf Glasfaserfilter (GF/F)	Trocknung (60°C) und Wägung
Chlorophyll $\alpha$ (Chl $\alpha$ )	Filtration auf Glasfaserfilter (GF/F)	Photometrische Messung nach Jeffrey & Humphrey (1975)

### 3.1 Mikroskopie von Phytoplankton

Die Quantifizierung des Phytoplanktons erfolgte an einem inversen Mikroskop (Zeiss) bei 400- facher Vergrößerung nach der Methode von Utermöhl (1958). Grundsätzlich wurden mindestens 50 Zellen der häufigen und mindestens 100 Zellen der dominanten Arten gezählt. Bei starken Unterschieden in den Abundanz wurden zunächst alle häufigen Arten in dem Volumenansatz der dominanten Art gezählt und dann bei einem höherem Probenvolumen erneut ausgewertet. Diatomeen wurden i.a. nach Arten, Flagellaten nach Größenklassen be-



stimmt. Diatomeen, deren Arten im Lichtmikroskop nicht zu bestimmen waren, wurden innerhalb der Gattungen nach der Größe eingeteilt.

Die Mikroskopie erfolgte grundsätzlich an Lugol-fixiertem Material. Bei hohen Abundanzen von Flagellaten wurden diese zusätzlich aus Formol-fixierten Proben gezählt.

## 4. Experimente

### 4.1. Aggregatbildung im Rolltank

Der Rolltank wird zur Bildung makroskopischer Aggregate („marine snow“) verwendet (Shanks & Edmondson, 1989). Die Aggregation erfolgt aufgrund der Kollision von Partikeln mit unterschiedlicher Sinkgeschwindigkeit während der Tankrotation.

#### 4.1.1. Theorie der Physik im Rolltank:

Wird ein mit einer Flüssigkeit gefüllter, zylindrischer Tank in Seitenlage um seine horizontale Achse rotiert, so kommt es unter bestimmten Bedingungen zur sogenannten Festkörperrotation (solid body rotation), bei der sowohl laminare als auch turbulente Scherung theoretisch nicht mehr auftreten. Unter diesen Bedingungen wird die Kollision von Partikeln  $>1\mu\text{m}$  im wesentlichen über „differential settlement“ erfolgen (Jackson 1994).

In so einem „Rolltank“ können theoretisch zwei Geschwindigkeitsprofile auftreten:

a) Anfangsbedingung:

Die Drehung des Tanks führt durch Reibung an der Grenzfläche Tank/Wasser zur Beschleunigung des anliegenden Wasserfilms. Durch kontinuierliche Impulsübertragung penetriert die Bewegung bis ins Tankzentrum. Die äußeren Wasserschichten drehen dabei zunächst noch schneller als die inneren. Wie lange der Ausgleich der Winkelgeschwindigkeiten ( $\omega_r$ ) dauert, -die sogenannte spin-up Zeit-, hängt vom Durchmesser, sowie von der Drehgeschwindigkeit des Tanks ab (Jackson, 1995).

b) Festkörperrotation:

Ist die Winkelgeschwindigkeit an jeder Stelle  $r$  gleich, so rotiert das Wasser im Tank wie ein fester Körper. Es gilt:

$$(21) \quad U_{\text{fl}} = \omega r$$

mit:

$U_{\text{fl}}$  : Tangentialgeschwindigkeit der Flüssigkeit an der Stelle  $r$  ( $\text{cm s}^{-1}$ )

$\omega$ : Winkelgeschwindigkeit ( $\text{s}^{-1}$ )

$r$ : Radius ( $\text{cm}$ )

Die Partikeltrajektorien im Tank ergeben sich aus dem Kräftegleichgewicht der auf den Partikel wirkenden Druckwiderstandskraft ( $F_r$ ) des Wassers und der Schwerkraft ( $F_s$ ). Betrachtet man den Tank als ein zweidimensionales x-y System, so ergeben sich für die Partikelbewegung in horizontaler Richtung ( $dx/dt$ ) und in vertikaler Richtung ( $dy/dt$ ) einfache Kosinus- bzw. Sinusfunktionen als Lösung,

$$(22) \quad x(t) = (x_0 - r_0) \cos \omega t + r_0$$

$$(23) \quad y(t) = (x_0 - r_0) \sin \omega t$$

welche eine Kreisbahn um das Zentrum  $r_0$  beschreiben (Abb. 4). Ist z.B. zum Zeitpunkt  $t_0$ ,  $x_0 > r_0$ , so ist für  $\omega t$  zwischen 0 und  $\pi$  der Sinus positiv und der Par-

tikel steigt auf. Für  $\omega t$  zwischen  $\pi$  und  $2\pi$  ist der Sinus negativ und der Partikel sinkt. An der Stelle  $r_0$  ist  $r_0\omega = U_0$  mit  $F_s/F_w = U_0$  d.h., die Sinkgeschwindigkeit des Partikels ist genauso groß wie die Tangentialgeschwindigkeit der Flüssigkeit an der Stelle  $r_0$  (Tooby et al., 1977).

Da während der „spin-up“ Zeit sehr hohe Scherungsraten auftreten, können Aggregate sowohl gebildet als auch zerstört werden. Die Partikelverteilung bei Eintreten der Festkörperrotation wird daher kaum der Originalverteilung zum Inkubationsbeginn entsprechen. Für die Analyse der Änderung der Größenhäufigkeitsverteilung durch Aggregation ist daher die Messung des Partikelspektrums bei Einstellung der Festkörperrotation besonders wichtig.

#### 4.1.2. Versuchsaufbau

Der eigentliche Rolltank besteht aus einem Plexiglaszylinder, der sich, angetrieben von zwei Walzen, horizontal um die eigene Achse dreht. Die Walzen werden über einen Keilriemen von einem Elektromotor angetrieben. Um das "Wandern" der Tanks, welches auch bei geringsten Unebenheiten der Walzen oder der Tankwand immer eintritt, zu verhindern, wurden die Tanks auf den Walzen von zwei fixierten Messingringen geführt. Für die Untersuchungen wurden zwei Tanks parallel eingesetzt. Die hier verwendeten Tanks haben einen Durchmesser von 30 cm, eine Höhe von 15 cm und eine Volumenkapazität von jeweils 5 dm<sup>3</sup>. Eine Zylinderfläche der Tanks ist vollständig abschraubbar, was die Entnahme der fragilen Aggregate nach Versuchsende sowie die Reinigung des Tanks wesentlich erleichtert.

Nach Beendigung jedes Rolltankexperimentes wurden die Tanks vorsichtig auf die Seite gelegt und gewartet, bis die gebildeten Aggregate auf den Tankboden sedimentierten. Dann wurde die obere Tankwand abgeschraubt und die Aggregate vorsichtig mit einer Spritze mit 2 mm Nadeldurchmesser aufgesaugt. Von dem nicht aggregierten Umgebungswasser (SSW, surrounding seawater) wurde ebenfalls eine Unterprobe zur Analyse entnommen. Beide Fraktionen wurden je

nach Fragestellung auf verschiedene Parameter hin untersucht (s. Methodenteil der Einzeluntersuchungen).

Neben dem Rolltankansatz wurde in den Untersuchungen mit natürlichen Wasserproben eine 2,5 dm<sup>3</sup> Unterprobe als Vergleichsansatz in einer nicht rotierenden Polyethylenflasche unter den gleichen Licht- und Temperaturbedingungen inkubiert. Der Kontrollansatz wurde durchgeführt, um die von der Aggregation unabhängigen Veränderungen im Partikelspektrum aufgrund von Wachstum, Zellyse und Grazing bestimmen zu können.

### 4.1.3. Video-Dokumentation der Aggregatbildung

Während aus dem einen Tank regelmäßig Unterproben zur Analyse der Partikelspektren entnommen wurden, wurde zur optischen Analyse der sich bildenden Aggregate vor dem zweiten Tank eine Panasonic S/W -Videokamera mit einem Makro 80mm Objektiv installiert. Als Aufnahmebereich wurde eine etwa 1,9 x 3,1 cm große Fläche im 90° Winkel zur Senkrechtachse des Tanks und einer Entfernung von etwa 9,5 cm zum Tankzentrum gewählt (Abb.4). An dieser Stelle war die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von makroskopisch sichtbaren Aggregaten am größten. Die Kamera war über ein BNC-Kabel online mit einem Panasonic AG-7350 Videorecorder verbunden, welcher über eine digitale Zeitschaltuhr gesteuert wurde. Die Aufnahme erfolgte stündlich bzw. 2-stündlich mit einer jeweiligen Aufnahmedauer von 5 min.. Die Aufnahme erfolgte im S-VHS Format. Zur Größenskalierung wurde die Kamera auf eine an der äußeren Tankwand aufgeklebte Folie mit Millimeterskalierung fokussiert. Danach wurde die Kamera ca. 0,5 cm näher an den Tank gerückt, so daß der Tiefenschärfebereich sich auf die Skalierung sowie die ersten cm hinter der Tankwand erstreckte. Zur Bestimmung der Sinkgeschwindigkeiten wurde das aufgenommene Video über einen Zeitcode-Generator mit einer digitalen Echtzeitanzeige bespielt. Die zeitliche Auflösung betrug 1/100 s.

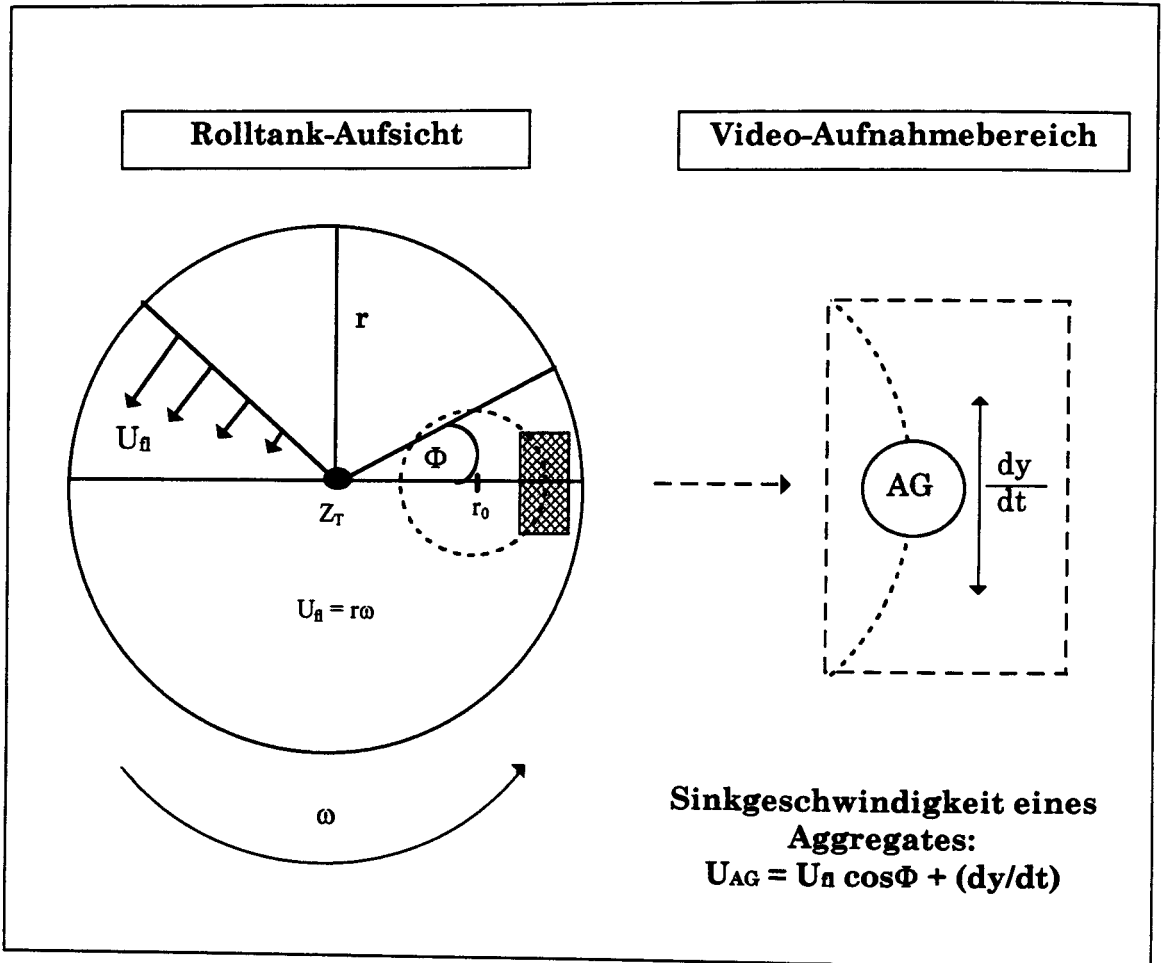


Abb. 4: Schematische Darstellung der physikalischen Bedingungen im Rolltank. Aggregate (AG), die sich im Rolltank bilden, bewegen sich nach Einstellung der Festkörperrotation ( $U_n = r\omega$ ) idealerweise auf einer Kreisbahn um das Zentrum  $r_0$ . Der Bildausschnitt der Videokamera schneidet die Orbitalbahn in einer Sekante. Aus der Änderung der Aggregatposition mit der Zeit ( $dy/dt$ ) kann die Sinkgeschwindigkeit ( $U_{AG}$ ) berechnet werden.

#### 4.1.4. Empirische Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten im Rolltank

Die simultane Bestimmung des Zentrums  $r_0$  der Orbitalbewegung und der Größe eines Aggregates im Rolltank ist aufgrund der unterschiedlichen Größenskala nur bei unzureichender optischer Auflösung der sich bildenden Aggregate möglich.

## I. Theoretischer Teil

Unter den Bedingungen der Festkörperrotation kann die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels ( $U$ ) in der beobachteten x-y Ebene jedoch auch aus der apparenten Geschwindigkeit, d.h. vertikalen Änderung der Partikelposition mit der Zeit bestimmt werden:

$$(24) \quad U = U_v(r) + AU_{AG}$$

$AU_{AG}$ : Apparente Geschwindigkeit des Aggregates mit:

$$(25) \quad AU_{AG} = - \Delta y / \Delta t$$

$U_v(r)$ : vertikale Flüssigkeitgeschwindigkeit an der Stelle  $r$  mit:

$$(26) \quad U_v(r) = \omega r \cos \Phi$$

Ist  $x$  die Horizontalachse, die das Zentrum des Tanks ( $Z_t$ ) schneidet, so gilt:

$$(27) \quad r \cos \Phi = x$$

und :

$$(28) \quad \omega = 2 \pi / t$$

$x$ : Position des Aggregates in horizontaler Richtung (cm)

$\Delta y$ : zurückgelegte Strecke des Aggregates in vertikaler Richtung (cm)

$U_v(r)$ : vertikale Geschwindigkeit der Flüssigkeit an der Stelle  $r$  (cm s<sup>-1</sup>)

$\omega$ : Winkelgeschwindigkeit (s<sup>-1</sup>)

$\Delta t$ : Zeitdifferenz zwischen Ausgangs- und Endposition des Aggregates (s)

$\Phi$ : Winkel zum Tankzentrum

$r$ : Radius (cm)

$t$ : benötigte Zeit für eine Tankrotation (s)

Die Gleichung (27) läßt sich einfach geometrisch veranschaulichen (Abb. 5).

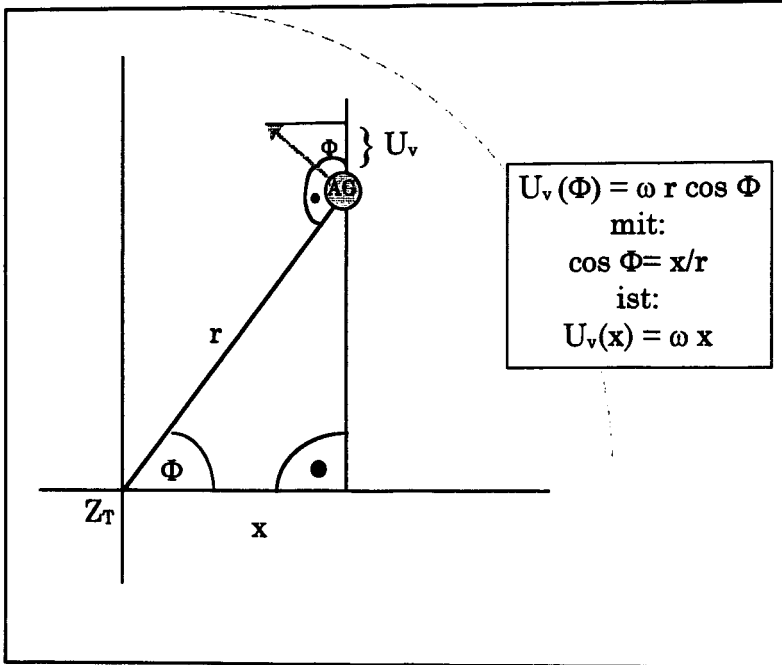


Abb.5: Geometrischer Nachweis für Gleichung (27). Ist  $\Phi > 0^\circ$  so ist die Vertikalgeschwindigkeit  $U_v(\Phi)$  geringer als die Tangentialgeschwindigkeit der Flüssigkeit  $U_a$  (Pfeil) mit  $U_a = \omega r$ , und ergibt sich aus  $U_v(\Phi) = U_a \cos \Phi$ .

In der Horizontalen ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit abhängig von der Entfernung zum Tankzentrum (vgl.  $U_a = r\omega$ ) und wurde für jedes Aggregat aus dem Mittelwert der Start- ( $x_1$ ) und Endposition ( $x_2$ ) der gemessenen Strecke berechnet. Dies ist strenggenommen nur zulässig für Partikel, die sich auf exakten Kreisbahnen um  $r_0$  befinden. Zur Fehlerminimierung sollte daher die zeitliche Änderung der Partikelposition in horizontaler Richtung im Verhältnis zur zeitlichen Änderung der Partikelposition in vertikaler Richtung gering sein ( $(\Delta x/\Delta t) < 5\% (\Delta y/\Delta t)$ ).

Theoretisch werden bei diesem neuen Ansatz, Sinkgeschwindigkeiten zu messen, nicht Sinkgeschwindigkeiten Größen zugeordnet, sondern Größen von Partikeln erfaßt, deren Sinkgeschwindigkeiten innerhalb des Aufnahmebereiches meßbar sind.

Aus  $U_a = \omega r$  folgt, daß die Sinkgeschwindigkeit von Partikeln im Rolltank nicht größer sein kann als  $\omega r_{\max}$ . Die größte, meßbare Sinkgeschwindigkeit muß in der Tat um einiges geringer sein, da die Partikel ansonsten an die Tankwand stoßen und kein „freier Fall“ mehr vorliegt. Der Bildausschnitt der Kamera wurde an

der Peripherie des Tanks gewählt, um möglichst hohe Sinkgeschwindigkeiten erfassen zu können. Die Existenz von Partikelbahnen im Tankzentrum, die nicht den Aufnahmebereich schnitten, wurde nicht beobachtet, da die Orbitalbahnen i.a. recht groß waren, können aber nicht ausgeschlossen werden. Es wurde beobachtet, daß kleine Partikel und Aggregate mit geringen Sinkgeschwindigkeiten sich mit der Flüssigkeit bewegten. Die Anzahl dieser Partikel war i.a. recht hoch, so daß ein repräsentativer Anteil von ihnen erfaßt wurde.

### 4.2. Aggregation in der Couette-Kammer

Die Aggregation in einer Couette-Kammer erfolgt über die Kollision von Partikeln, die aufgrund laminarer Scherung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit transportiert werden. Da unter konstanter und definierter laminarer Scherung die Kollisionsraten von Partikeln in der Couette-Kammer berechenbar sind, wird die Couette-Kammer häufig zur Messung der Partikelstickiness verwendet (Drapeau & Dam, 1993, Kiorboe et al., 1990, Kiorboe et al., 1994, Dam & Drapeau, 1995).

#### 4.2.1. Versuchsaufbau und Durchführung

Die verwendete Couette-Kammer (horizontale Couette Anordnung nach Drapeau & Dam (1993), modifiziert ) besteht aus zwei Plexiglaszylindern, die ineinander geschachtelt sind. Der Durchmesser des äußeren Zylinders beträgt 11,5 cm, der des inneren 9 cm. Die Probe wird in dem 2,5 cm breiten Spalt zwischen den Zylindern inkubiert. Die Zylinder haben eine Gesamtlänge von 30 cm (Abb. 6). Das Gesamtvolumen beträgt etwa 1 Liter.

Während der innere Zylinder fixiert ist, wird der äußere über einen Keilriemen langsam gedreht. In dem Spalt zwischen den Zylindern stellt sich eine laminare Scherung ein, die eine Funktion der Zylinderradii ist und wie folgt berechnet werden kann (van Duuren, 1968):



$$(29) \quad G = 2 \pi \omega (r_i r_a / (r_a^2 - r_i^2))$$

$G$ : Scherung ( $s^{-1}$ )

$r_i$ : Radius des inneren Zylinders (cm)

$r_a$ : Radius des äußeren Zylinders (cm)

$\omega$ : Winkelgeschwindigkeit ( $s^{-1}$ )

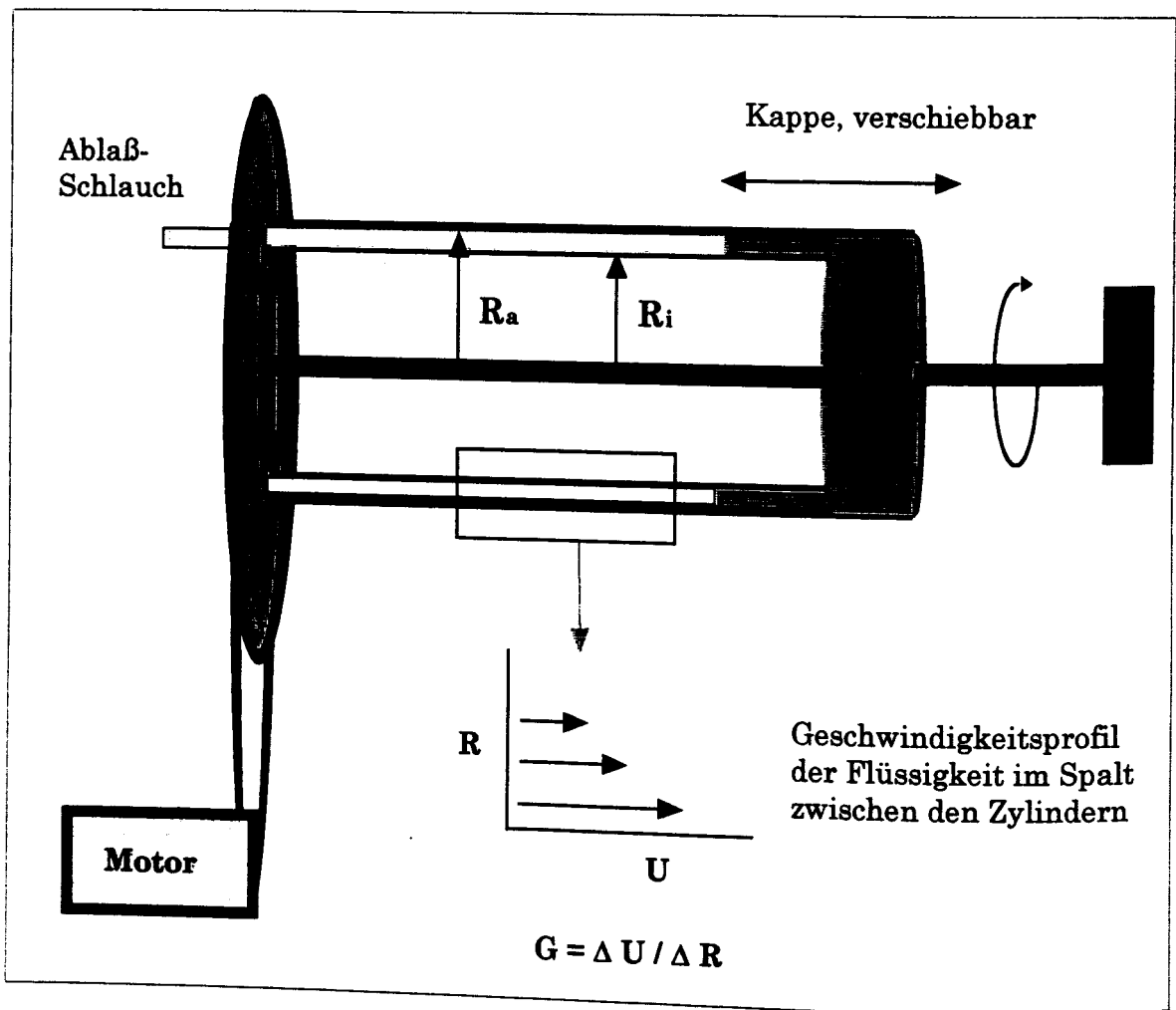


Abb. 6: Couette Kammer, nach Drapeau und Dam (1993), modifiziert.

Der hier verwendete Gleichstrommotor kann über ein Schneckengetriebe eine Umdrehung des äußeren Zylinders von minimal  $0,6 \text{ min}^{-1}$  erreichen. Die Drehzahl ist über ein Potentiometer an einem Wechsel-Gleichstrom Transformator regulierbar. Die Probennahme erfolgt über ein Ventil zwischen den Zylindern. Eine verschiebbare Kappe an der einen Seite der Zylinder ermöglicht bei der Probennahme die Verdrängung des Flüssigkeitsvolumens, so daß die Probe langsam über das Ventil an der gegenüberliegenden Seite abgelassen werden kann. Gegenüber der Anordnung von Drapenau und Dam (1993) dreht bei der hier eingesetzten Couette-Kammer die Kappe bei der Rotation der Zylinder mit. Hierdurch werden Turbulenzen im Spalt weiter minimiert.

### 4.2.2. Messung der Partikelstickiness

Definition: Die Stickiness ( $\alpha$ ) ist ein Maß für die Koagulationseffizienz. Sie ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Partikel, die miteinander kollidieren, aneinander haften bleiben ( $\alpha = \text{Adhessionsrate} / \text{Kollisionsrate}$ ). Der Wertebereich für  $\alpha$  liegt damit zwischen 0 und 1.

Zur Messung der Stickiness wird die Probe unmittelbar nach der Inkubation in der Couette-Kammer ( $t_0$ ) und nach verschiedenen Zeitintervallen ( $t_i$ ) im Coulter Counter gemessen. Tritt Aggregation von Partikeln auf, so verringert sich die Partikelkonzentration bei gleichzeitiger Zunahme des mittleren Partikelvolumens (Abb.7). Der Wert für  $\alpha$  ergibt sich aus der exponentiellen Abnahme der Gesamtpartikelkonzentration ( $C$ ) mit der Zeit ( $t$ ) (Kiorboe et al., 1990) :

$$(30) \quad C_t = C_0 \exp^{-(7,82 \alpha \phi G / \pi)t}$$

mit:

$\phi$ : Volumenkonzentration der Partikel zum Zeitpunkt  $t_0$  (ppm)

$G$ : Scherung ( $\text{s}^{-1}$ )

$C$ : Partikelkonzentration ( $\text{N cm}^{-3}$ )

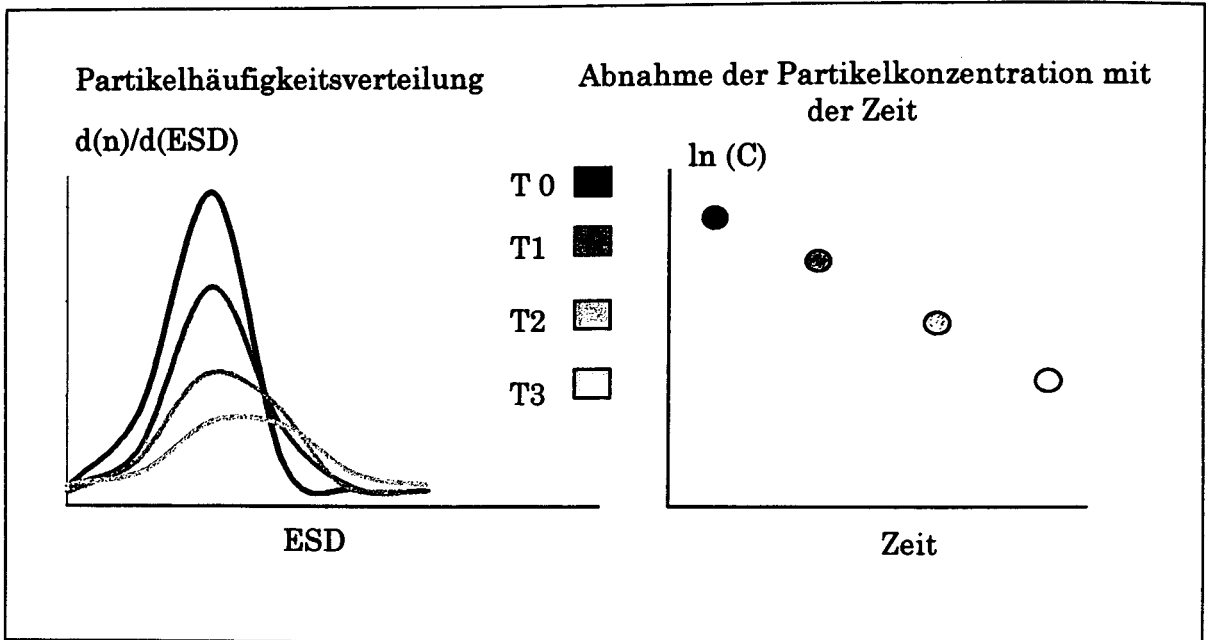


Abb. 7: Abnahme der Partikelkonzentration im Verlauf der Aggregation (t0-t3) in einer Couette-Kammer. Halbschematisch nach Ergebnissen eines Experimentes mit einer Diatomeenkultur im Jahr 1996. Linke Hälfte: Größenhäufigkeitsverteilung, gemessen im Coulter Counter; rechte Hälfte: absolute Partikelkonzentration (logarithmisch).

Die Stickiness wird i.a. aus der Abnahme der gesamten, im Coulter Counter oder in anderen, elektronischen Partikelzählgeräten, meßbaren Partikelkonzentration bestimmt (Kiorboe et al., 1990, 1994, Kiorboe & Hansen, 1993, Dam & Drapeau, 1993, 1995) und gibt daher einen integrierten Wert für die Stickiness der einzelnen Partikel an. Liegt nur ein Partikeltyp in einer Wasserprobe vor, wie z.B. bei der Messung von Diatomeenkulturen, so ist  $\alpha$  die mittlere Stickiness der Einzelpartikel. In natürlichen Proben jedoch liegen verschieden Partikeltypen vor, die nicht alle mit der gleichen Effizienz koagulieren (Abb. 8).

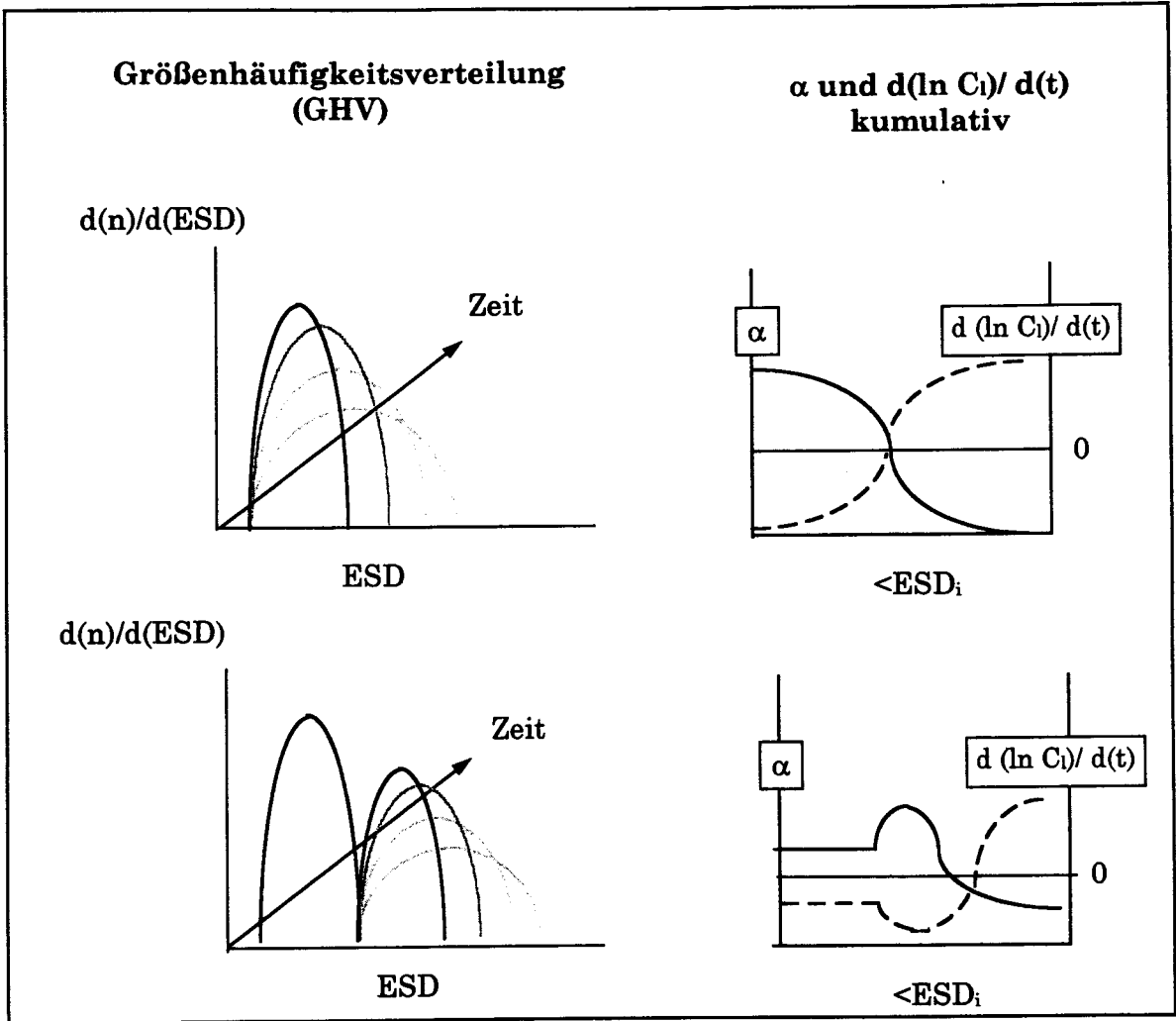


Abb. 8: Schematische Darstellung der Änderung der Größenhäufigkeitsverteilung (GHV) mit der Zeit und der Änderung der Variablen Stickiness ( $\alpha_1$ ) und der Steigung ( $d(\ln C_1)/d(t)$ ) in Abhängigkeit von der unteren Grenze des gewählten Größenintervalls. In der oberen Darstellung liegt nur eine Partikelgruppe vor, die mit der Zeit aggregiert;  $\alpha_1$  verhält sich invers zur Steigung. In der unteren Darstellung sind zwei Partikelgruppen vorhanden, von denen die größere aggregiert, die kleinere jedoch nicht. Da die kleinere Gruppe numerisch dominant ist, ist die Steigung gering wenn  $C_1$  aus dem gesamten Größenspektrum berechnet wird, jedoch groß, wenn nur der Bereich der aggregierenden Partikelgruppe betrachtet wird.

Neben der Berechnung der Gesamtstickiness  $\alpha_{ges}$  wurde daher in dieser Arbeit  $\alpha_1$  kumulativ berechnet.

Ist:

$$(31) \quad C_{ges.}(t) = C_{ges.}(t_0) \exp \cdot (\alpha_{ges.} \cdot k) t$$

wobei  $k = -(7,82 \phi G / \pi)$ , s. (30)

ergibt Logarithmieren:

$$(32) \quad \alpha_{ges. k} = (\ln C_{ges.}(t_0) - \ln C_{ges.}(t)) / t$$

Sei  $t_0=0$ , dann gilt:

$$(33) \quad \alpha_{ges. k} = d(\ln C_{ges.}(t)) / dt$$

und:

$$(34) \quad \alpha_{ges.} = - \frac{\pi}{7,82\Phi G} \frac{d(\ln C_{ges.}(t))}{dt}$$

Für  $\alpha_l$  gilt:

Statt  $C_{ges.}(t)$  wird  $C_l$  kumulativ, von der größten Größenklasse zur kleinsten, berechnet mit:

$$(35) \quad C_l = \sum_{m=256}^{m=l} C_m$$

mit den Größenklassen (l),  $l=1,2,\dots,256$ . Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit dem Coulter Counter bei Verwendung einer  $100 \mu m \varnothing$  Kapillare durchgeführt. Hier gilt:

$$l_1 = 59,91 \mu m \text{ ESD} - 60,74 \mu m \text{ ESD} \rightarrow l_{256} = 3,96 \mu m \text{ ESD} - 4,07 \mu m \text{ ESD}$$

so daß:

$$(36) \quad \alpha_l = - \frac{\pi}{7,82\phi G} \frac{d \ln C_{l(t)}}{dt}$$

Die Konzentration der Partikel wird also für viele Größenbereiche berechnet, wobei die einzelnen Größenklassen (l) von ESD =  $60 \mu m$  bis ESD =  $4 \mu m$  aufsummiert werden. Die Steigung  $d(\ln C_l) / dt$  wird dann für die einzelnen Summenhäufigkeiten ( $C_{l1} = N_{(256-255)} \text{ cm}^{-3}$ ,  $C_{l2} = N_{(256-254)} \text{ cm}^{-3}$ ,  $C_{l3} = N_{(256-253)} \text{ cm}^{-3}$  .... usw.) bestimmt und  $\alpha_l$  für die einzelnen Steigungen berechnet.

## 5. Statistische Auswertung

Die häufigste Angabe quantitativer Ergebnisse erfolgte in Form des arithmetischen Mittelwertes ( $\bar{x}$ ) mit:

$$(37) \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k$$

Bei asymmetrischen Häufigkeitsverteilungen von Merkmalen, wurde der Median als mittlerer Häufigkeitswert angegeben.

Zur Darstellung der Variabilität der Ergebnisse werden die Abweichungen der Meßwerte vom Mittelwert über die Standardabweichung (s) angegeben, mit:

$$(38) \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}$$

Die Standardabweichung von Quotienten ( $s_q$ ) wurde berechnet nach :

$$(39) \quad s_q = \sqrt{x_1^2 s_{x_2}^2 + x_2^2 s_{x_1}^2}$$

Die Standardabweichung bei Subtraktionen wurde berechnet nach:

$$(40) \quad s = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}$$

Zur Beurteilung von stochastischen Abhängigkeiten zwischen gemessenen Variablen wurde vielfach der Korrelationskoeffizient ( $r^2$ ) angegeben. Die Güte des Korrelationskoeffizienten wurde anhand des F-Test geprüft. Die Testgröße F hat die Form (Backhaus et al., 1987):

$$(41) \quad F_{emp} = \frac{\frac{r^2}{J}}{\frac{1-r^2}{n-J-1}}$$

mit :

$F_{emp}$ : Errechneter F Wert der Ergebnisse

$r^2$ : Korrelationskoeffizient

J: Zahl der Regressoren (x-Variablen)

n: Stichprobenumfang

Die Art der Abhängigkeit zweier Variablen wurde über lineare Regressionsanalysen berechnet, wobei für Potenzfunktionen eine logarithmische Transformation der Wertepaare durchgeführt wurde, so daß sich für die Gleichung der linearen Regressionsgerade die Form  $\ln y = \ln b + a \ln x$  ergab. Die Berechnung von  $r^2$  sowie der Faktoren der Regressionsgeraden erfolgten anhand von Statistikprogrammen (Excel 5.0, Fig. P). Ausführlichere Darstellungen der Gleichungen finden sich z.B. in Sachs (1991) und Backhaus et al. (1986).

**II. Praktischer Teil**  
**-Durchgeführte Studien-**



Studie 1:

**Einfluß von TEP auf die Aggregatbildung einer  
Diatomeenkultur, *Nitzschia closterium* (Ehrenb.)**

1.1 Einleitung

1943 beobachtete Riley, daß *Nitzschia closterium* mit zunehmendem Alter der Zellen die Tendenz hatte, in „Matten“ zu akkumulieren, deren Sinkgeschwindigkeit höher waren als die der Einzelzellen. Seit dieser wohl ersten Beschreibung der Aggregation von *N. closterium* ist die Art wiederholt in natürlichen Makroaggregaten („marine snow“) gefunden worden (Cabrini et al., 1992). Monti et al., (1995) schreiben *N. closterium* sogar eine Schlüsselrolle bei der Bildung von amorphen Aggregaten in der Adria zu. Sie beobachteten, daß in seneszenten Kulturen von *N. closterium* große Mengen von Mucus vorhanden waren, mit dem die Zellen verklebten. Mucus sind große Polysaccharidpartikel, die aus kolloidalen Zellexsudaten hervorgehen. Alldredge et al. (1993) zeigten, daß die sauren Zuckerkomponenten der Polysaccharidpartikel sich mit dem Farbstoff Alcian Blau anfärben lassen, und definierten auf der Basis dieser Färbeseigenschaft transparente exopolymere Partikel (TEP). Sowohl in Freilanduntersuchungen als auch in Laborstudien wurde ein zeitlicher Zusammenhang zwischen der Aggregatbildung und der TEP Abundanz gefunden (Logan et al., 1995). Davon ausgehend wird die Bedeutung von TEP in der Erhöhung der Koagulationseffizienz solider Partikel angesehen (Dam & Drapeau, 1995). Im Unterschied zu soliden Partikeln, z. B. Plankton, Detritus und Kotballen, geht man davon aus, daß die Dichte von TEP aufgrund ihrer Gel Konsistenz annähernd der des Seewassers entspricht, in dem TEP gebildet wurden (MacInytre et al., 1995, Alldredge & Crocker, 1995). TEP hätten somit eine vernachlässigbar kleine „excess density“ ( $\Delta\rho$ ) und nahezu keine Sinkgeschwindigkeit. Daraus würde folgern, daß TEP die Aggregatbildung fördern, das Absinken der Aggregate jedoch herabsetzen.

Ziele dieser Untersuchung waren:

1. Die Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit von *N. closterium* Aggregaten.
2. Die Beschreibung des Einflusses von TEP auf die Bildung und die Sinkgeschwindigkeit von *N. closterium* Aggregaten.

In (2.) wurde die Überprüfung von zwei Hypothesen verfolgt.

Hypothese 1:

TEP erhöhen die Koagulationseffizienz von *N. closterium*

Hypothese 2:

Je höher der TEP-Anteil in einem *N. closterium* Aggregat ist, desto geringer ist die „excess density“ und damit die Sinkgeschwindigkeit des Aggregates.

## 1.2. Material und Methoden

*N. closterium* wurde als Stammkultur vom *Scandinavian Culture Center for Algae & Protozoa* (SCCAP) bezogen. Der Stamm war am 1.11.1991 aus dem Kattegat isoliert worden. Die Hälterung von *N. closterium* erfolgte in kontinuierlicher Kultur in Zusammenarbeit mit Dipl. Biol. M. Kraus. Für die Kultur wurden sechs Plexiglassäulen mit einem Füllvolumen von jeweils 5 dm<sup>3</sup> verwendet. Jede Säule war mit einer Druckluftversorgung und einem Überlauf ausgestattet. Der kontinuierliche Zulauf von Nährmedium aus Reservoiren wurde über Siliconschläuche mit Hilfe einer Schlauchpumpe gewährleistet. Jeweils zwei Zylinder erhielten als Parallelen die gleiche Nährstoffversorgung. Der Salzgehalt der Kulturen betrug 25 psu, die Temperatur 15°C. Die Beleuchtung erfolgte durch Leuchtstoffröhren (Osram Universalweiß NL 18W25) mit einem Quantenfluß von 210 µmol m<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup> und einem Licht : Dunkel Zyklus von 12:12 Std. .

### Experimente

#### Inkubationsmedien

Die colorimetrische Messung von TEP (s. Kap. I. 2.3.1.) beruht auf der Bindung von Alcian Blau an saure Zuckerkomponenten. Diese sind nicht nur Bestandteil diskreter TEP, sondern finden sich auch an der Oberfläche der Zellwand von Diatomeen. Die Mikroskopie von Alcian Blau gefärbten *N. closterium* Zellen zeigte die Bindung des Farbstoffes an die gesamte Zelloberfläche, besonders aber im Bereich der Raphe. Wie bei allen pennaten Diatomeen dient auch bei *N. closterium* die Exudation von zuckerhaltigen Polymeren über die Raphe der Lokomotion der Zelle (Edgar, 1983). An die Zelloberfläche gebundene, saure Polysaccharide sind durch die colorimetrische Methode nicht von diskreten TEP zu unterscheiden. Für den TEP Gehalt einer *N. closterium* Kultur ist daher das Verhältnis der TEP Konzentration zur Zelldichte aussagekräftiger als die absolute Menge an adsorbiertem Alcian Blau und dementsprechender TEP Konzentration.

Zur Untersuchung des Einflusses von TEP auf die Aggregation von *N. closterium* wurden drei Ansätze (A-C) zur Inkubation im Rolltank und in einer Couette-Kammer gewählt. Für Ansatz A wurde eine exponentiell wachsende Kultur inkubiert, in der kein freies TEP erkennbar war. Ansatz B sollte ein mittleres TEP : Zelle Verhältnis und Ansatz C ein hohes TEP : Zelle Verhältnis beinhalten. Eine in Verbindung mit dieser Untersuchung durchgeführte Studie zeigte, daß die TEP Konzentration in einer *N. closterium* Kultur mit dem Grad der Stickstoff-Limitation steigt (Kraus, 1997 ). Für Ansatz B wurde daher eine Kultur nach 4 Tagen und für Ansatz C eine Kultur nach 10 Tagen der Stickstoff-Limitation gewählt. Für die Inkubationen wurden die Originalkulturen mit filtriertem (GF/F) Seewasser verdünnt (Tab.2). Im Verdünnungsmedium waren TEP nicht nachweisbar.

Tab.2 : Verdünnung der Orginalkulturen für die Inkubationsversuche (A-C).

	<b>Ansatz A</b>	<b>Ansatz B</b>	<b>Ansatz C</b>
	<b>-ohne TEP-</b>	<b>TEP : Zelle, gering</b>	<b>TEP : Zelle, hoch</b>
Rolltank Verdünnung	1:3,3	1:3,3	1:4
Gesammtvolumen (dm <sup>3</sup> )	22	22	22
Schertank Verdünnung	1:1	keine	keine
Gesammtvolumen (dm <sup>3</sup> )	1,5	1,5	1,5

Von den Inkubationsvolumina wurden folgende Analysen durchgeführt:

Die Messung der Zellabundanz und der Größenhäufigkeitsverteilung der Partikel im Coulter Counter (s. Kap. I. 2.1.) erfolgte sofort nach der Probenahme. Für die colorimetrische Messung der TEP Konzentration (s. Kap. I. 2.3.1. ) nach Passow & Alldredge (1995) wurden 1-10 cm<sup>3</sup> Probenvolumen auf 0,4 µm Nucleoporefilter filtriert und bis zur Analyse bei -21°C tiefgefroren. Der partikuläre Kohlenstoff und Stickstoff (s. Kap. I. 3.) wurde aus 2x100 cm<sup>3</sup> Probe, filtriert auf Glasfaserfilter (GF/F), im CHN-Analyser gemessen.

#### Messung der Partikelstickiness in einer Couette-Kammer

Zur Messung der Stickiness ( $\alpha$ ) von *N. closterium* (vgl. Kap. I. 4.2.) erfolgte die Inkubation der Ansätze A-C in einer Couette-Kammer für jeweils fünf Stunden bei einer Scherungsrate von 7,5 s<sup>-1</sup>. Nach t 2, t 180 und t 300 min. wurde jeweils eine Unterprobe von 20 cm<sup>3</sup> entnommen und mit 40 cm<sup>3</sup> 0,2 µm filtriertem (Nucleopore), künstlichen Seewasser (25 psu) auf ein Endvolumen von 60 cm<sup>3</sup> verdünnt. Pro Probe erfolgten drei Messungen im Coulter Counter. Da in allen Ansätzen nur eine solide Partikelgruppe, die Diatomeenkultur, vorlag, wurde  $\alpha_{\text{ges.}}$  aus der Abnahme der gesamten Partikelkonzentration ( $C_{\text{ges.}}$ ) zwischen 4 µm und 60 µm ESD berechnet (s. Kap. I. 4.2.2.).

## Aggregatbildung im Rolltank

Die Inkubationen erfolgten je Ansatz in zwei Rolltanks für 24 Stunden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 0,77 Umdrehungen pro Minute und einer konstanten Raumtemperatur von 15°C. Die Videodokumentation der Aggregatbildung (s. Kap. I. 4.1.3.) erfolgte stündlich bzw. 2-stündlich mit einer jeweiligen Aufnahmedauer von 5 min.. Die Messung der Größe, Form und fraktalen Dimension der Aggregate mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung (s. Kap. I. 2.2.) erfolgte bei einer Auflösung von 0,002 mm<sup>2</sup> pro Pixel. Die Messung der Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten im Rolltank erfolgte nach Kap. I. 4.1.4. Aus den Sinkgeschwindigkeiten wurde die „excess density“ ( $\Delta\rho$ ) der Aggregate berechnet (s. Kap. I. 1.2.2.).

Nach Versuchsende wurden die optisch sichtbaren Aggregate (AG) und das Umgebungswasser (SSW) der Aggregate getrennt beprobt (s. Kap. 4.1.2.) und beide Fraktionen auf folgende Größen hin untersucht:

Die Messung solider Partikel im Größenbereich von 4-60 µm erfolgte im Coulter Counter sofort nach der Probennahme. Für die colorimetrische Messung von TEP wurden ca. 250 cm<sup>3</sup> SSW und ca. 20 cm<sup>3</sup> AG in Braunglasflaschen abgefüllt und mit Formol fixiert. Die Fixierung mit Formol hat keinen Einfluß auf das Analyseergebnis (Passow & Alldredge, 1995). Die Filtration und Messung der TEP Konzentration erfolgte nach 4 Wochen. Für die Messung von POC und PON wurden 2x100 cm<sup>3</sup> SSW und 2x10 cm<sup>3</sup> AG direkt nach der Probennahme filtriert und bis zur Analyse bei -21°C tiefgefroren.

Unter der Annahme, daß die Dichte von TEP in etwa der Dichte der Wasserprobe entspricht, wurde die Berechnung der Porosität (p) (8) eines Aggregates vereinfacht:

$$(42) \quad p = 1 - (SV/OV)$$

mit:

SV: solides Volumen (Summe der Volumina der soliden Einzelbestandteile)

OV: optisches Volumen

Zur Messung des soliden und des optischen Volumens wurden nach jeder Roll-tank-Inkubation fünf Aggregate vorsichtig mit einer abgeschnittenen Pasteur-Pipette isoliert. Die optische Länge und Breite dieser Aggregate wurde mit einem Binokular bei 20-facher Vergrößerung gemessen und das optische Volumen berechnet unter der Annahme, daß das Volumen eines Aggregates dem eines Rotationsellipsoiden entspricht. Das solide Volumen der Aggregate wurde aus der Volumenkonzentration der soliden Partikel berechnet (vgl. Kap.I. 2.5.3.). Diese wurde im Coulter Counter bei einer Verdünnung von 1:60 (Aggregat: 0,2 µm filtriertem Seewasser) in drei Parallelen gemessen.

Um einen Vergleich für die Werte der „excess density“ ( $\Delta\rho$ ) zu haben, die aus den Sinkgeschwindigkeiten der Aggregate berechnet wurden, wurde die „excess density“ ( $\Delta\rho^*$ ) auch aus der Porosität der isolierten Aggregate bestimmt.

$$(43) \quad \Delta\rho^* = [((1-p) (\Delta\rho_z)) + (p \rho_a)] - \rho_a$$

Hierbei wurde eine „excess density“ ( $\Delta\rho_z$ ) der *N. closterium* Einzelzellen von minimal 0,2 bis maximal 0,61 g cm<sup>-3</sup> (nach Riley, 1943) angenommen. Die Dichte des Seewassers ( $\rho_a$ ) wurde aus den Temperatur und Salinitätsdaten nach dem UNESCO- Protokoll von 1980 berechnet.

### 1.3. Ergebnisse

#### Inkubationsmedien

Ausgangspunkt der Untersuchung sollte der Vergleich des Aggregationsverhaltens von *N.closterium* Kulturen bei unterschiedlichem TEP Gehalt sein.

Für Ansatz A ergab sich ein TEP : Zelle Verhältnis von  $19,5 \pm 0,084$  pg Xanthan Equiv./ Zelle, für Ansatz B  $28,9 \pm 0,031$  pg Xanthan Equiv./ Zelle und für Ansatz C  $135 \pm 0,061$  pg Xanthan Equiv./ Zelle, jeweils n=4. Damit lag in Ansatz B nur eine leichte, in Ansatz C jedoch eine deutliche Erhöhung des TEP : Zelle Verhältnisses gegenüber dem Ansatz A vor. Diese Ergebnisse sind mit mikroskopi-

schen Beobachtungen Alcian Blau gefärbter Präparate der Inoculi konsistent, die keine „freien“ TEP in A, wenige in B und viele in C (Abb. 9c) erkennen ließen.

In Ansatz A lag mit einem Verhältnis von POC zur Zelldichte von 13 pg C/ Zelle ein typischer Wert für den Kohlenstoffgehalt von *N. closterium* vor (Smetacek, 1975). Das molare POC : PON Verhältnis von 7,6 entsprach in etwa dem Redfield-Verhältnis von 6,6 (Redfield et al., 1963). In Ansatz B deutete der erhöhte Wert von 15,7 pg C/ Zelle, sowie ein POC : PON Verhältnis von 12 auf N-Verarmung hin, die sowohl über eine Erhöhung des zellulären C:N Verhältnisses als auch durch Bildung von TEP verursacht werden kann. In Ansatz C zeigte die Diskrepanz zwischen dem POC : Zell Verhältnis von 26 pg C/ Zelle und dem vergleichsweise geringen POC : PON Verhältnis von 8,5, daß Stickstoff vermehrt in Partikeln gebunden war, die entweder aufgrund ihrer Größe ( $<4\mu\text{m}$ ), z.B. Bakterien, oder aufgrund ihrer Beschaffenheit nicht im Coulter Counter erfaßt werden konnten.

### Experimente

#### Messung der Partikelstickiness in einer Couette-Kammer

Die Zellkonzentration in der Couette-Kammer nahm in allen drei Ansätzen (A-C) im Verlauf der Inkubation signifikant ab. Dies zeigte, daß sowohl in dem Ansatz A, ohne TEP, als auch in den Ansätzen B und C, mit TEP, eine Aggregation der Zellen unter laminarer Scherung stattgefunden hatte. Die Koagulationseffizienz, gemessen anhand der Stickiness der Partikel, lag zwischen 0,14 und 0,17 und unterschied sich zwischen den Ansätzen A-C nicht signifikant (Tab. 3). Eine Erhöhung der Stickiness von *N. closterium* mit dem TEP : Zelle Verhältnis war daher nicht zu erkennen.

Tab. 3 : Gesamtpartikelstickiness ( $\alpha_{\text{ges.}}$ ) von *N. closterium* in den Ansätzen A-C bei unterschiedlichem TEP : Zelle Verhältnis.  $r^2$ : Korrelationskoeffizient der Steigung  $d(\ln C_{\text{ges.}})/d(t)$ , X. E.: Xanthan Equivalente.

Ansatz	TEP : Zelle (pg X.E.)	$\alpha_{\text{ges.}}$	$r^2$
A	19,5	$0,17 \pm 0,05$	0,70
B	28,9	$0,14 \pm 0,01$	0,95
C	135	$0,16 \pm 0,02$	0,92



### Aggregatbildung im Rolltank

Die Bildung makroskopischer Aggregate konnte bereits nach 2-3 Stunden in jedem der drei Ansätze beobachtet werden (Abb. 9a, 9b).

In allen drei Ansätzen ging mit der Aggregation eine deutliche Verringerung der Zelldichte im Umgebungswasser der Aggregate einher (Tab. 4). Die Abnahme der Zelldichte war in Ansatz A am größten, wobei hier auch die höchste Ausgangszelldichte vorlag. Im Gegensatz zu Ansatz A wiesen die in B und C gebildeten Aggregate ein deutlich höheres POC : PON Verhältnis auf als das Umgebungswasser. Das TEP : Zelle Verhältnis in den Aggregaten war entsprechend den Ausgangsverhältnissen der Kulturen in C mit 50,9 pg Xanthan Equiv./ Zelle höher als in B mit 25,8 pg Xanthan Equiv./ Zelle und A mit 23,3 pg Xanthan Equiv./ Zelle.

Verglichen mit dem nicht aggregierten Umgebungswasser (SSW) waren in allen drei Ansätzen die absoluten TEP Konzentrationen in den Aggregaten um einen Faktor von ca. 100 höher, die TEP : Zelle Verhältnisse jedoch geringer. Die Tatsache, daß das erhöhte TEP : Zelle Verhältnis im Umgebungswasser sich nicht in einer dementsprechenden Erhöhung des partikulären C:N Verhältnisses widerspiegelte, kann in der unterschiedlichen Porengröße der Filter bei den Analysen begründet sein.



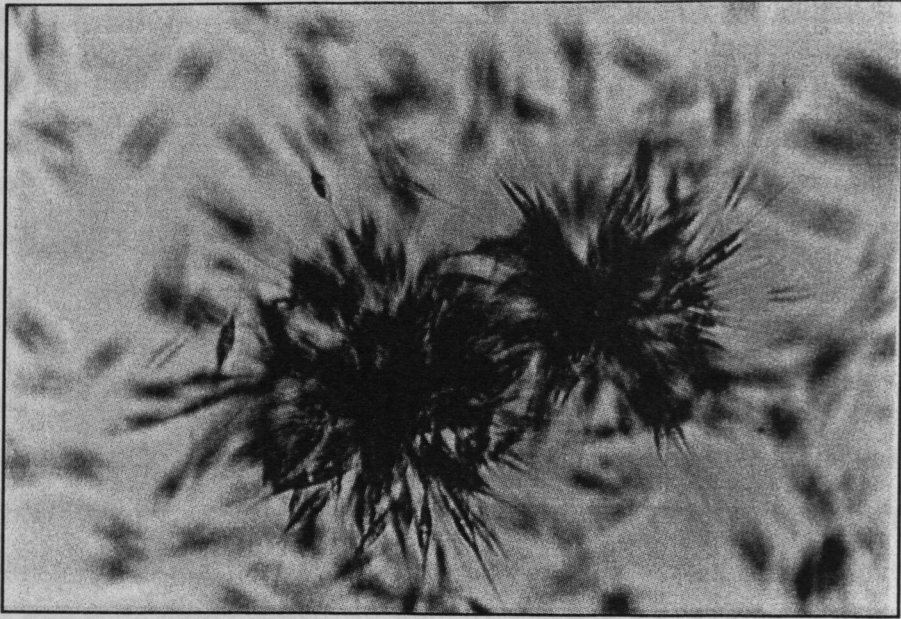


Abb. 9a: Mikroaggregate von *Nitzschia closterium*, Rolltank-Inkubation A, Skalierung: 1:100.

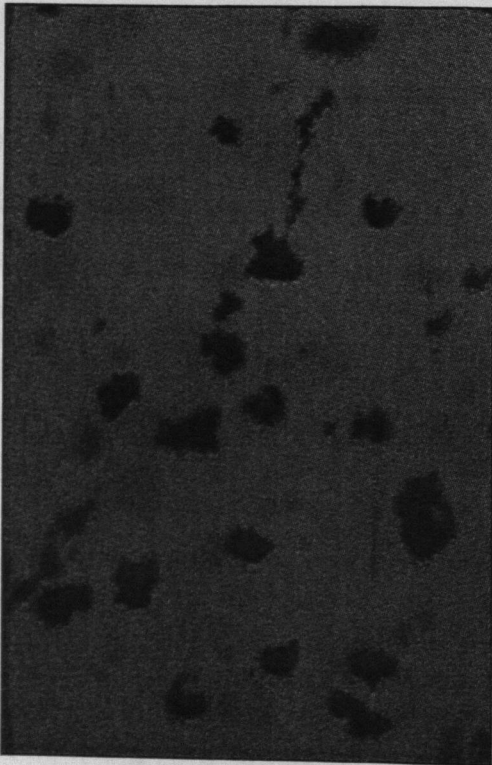


Abb. 9b: Makroaggregate von *Nitzschia closterium*, Rolltank-Inkubation B, Videoaufnahme. Skalierung: 1:14.

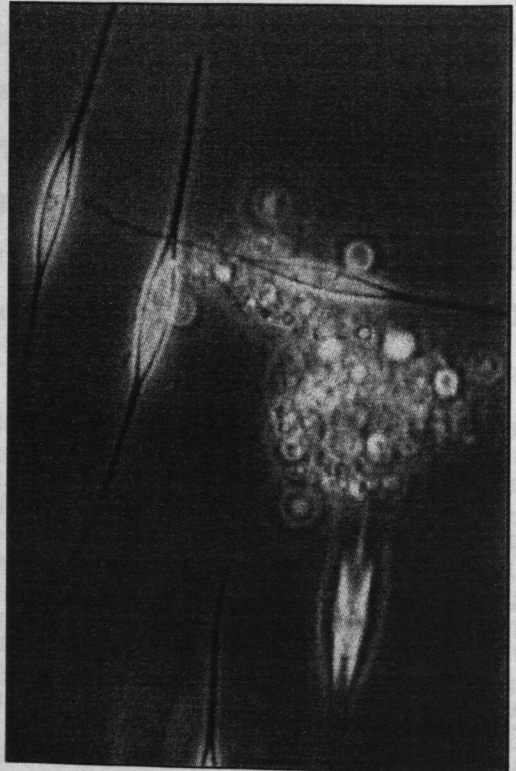


Abb. 9c: Zellen von *Nitzschia closterium*, z.T. mit amorphen Partikeln (TEP) behaftet. Probe aus der Rolltank-Inkubation C.

Tab. 4 : Bestandteile der Inkubationsmedien (Inkubation) der Rolltank-und Couette-Kammer Experimente, des Umgebungswassers der Aggregate im Rolltank bei Versuchsende (SSW) und der im Rolltank gebildeten Aggregate (AG) der Laborexperimente mit *N. closterium*. Abk.: X. E.: Xanthan Equivalente, n: Anzahl der Parallelbestimmungen, s: Standardabweichung.

<i>Probe</i>	TEP mg X. E. dm <sup>-3</sup>	±s	TEP/ Zelle pg X. E.	±s	C:N	±s	Zell- abundanz cm <sup>-3</sup>	±s
n	4				2		3	
<u>Ansatz:A</u>								
Inkubation	6,8	2,9	19,5	0,084	7,6	0,33	3,5·10 <sup>5</sup>	2,1·10 <sup>3</sup>
SSW	1,2	0,58	57,6	0,19	6,9	1,0	2,1·10 <sup>4</sup>	5,4·10 <sup>3</sup>
AG	746	89	23,3	<0,001	7,1	0,78	3,2·10 <sup>8</sup>	2,9·10 <sup>7</sup>
<u>Ansatz:B</u>								
Inkubation	1,2	0,26	28,9	0,031	12	6,0	4,2·10 <sup>4</sup>	5,2·10 <sup>3</sup>
SSW	1,6	0,37	44,8	0,069	7,5	0,84	3,5·10 <sup>4</sup>	2,1·10 <sup>3</sup>
AG	473	0,58	25,8	<0,001	10	1,6	1,8·10 <sup>8</sup>	7,3·10 <sup>7</sup>
<u>Ansatz:C</u>								
Inkubation	6,6	1,6	135	0,061	8,5	0,10	4,9·10 <sup>4</sup>	7,8·10 <sup>1</sup>
SSW	2,6	0,73	57,0	0,074	8,4	0,38	4,7·10 <sup>4</sup>	1,3·10 <sup>3</sup>
AG	463	229	50,9	<0,001	11	2,3	9,1·10 <sup>7</sup>	1,4·10 <sup>7</sup>

Die für die POC, PON Analysen verwendeten Glasfaserfilter haben eine Porengröße von 0,7-0,8 µm (Sheldon, 1972). Kleine TEP, die bei der TEP Analyse auf 0,4 µm Nucleoporefiltern zurückgehalten werden, können daher Glasfaserfilter passieren. Bei Aggregaten sind demgegenüber TEP an größere Partikel gebunden, so daß ihre Erfassung bei der POC-Analyse wahrscheinlicher ist.

Die Änderung der Größenhäufigkeitsverteilung (GHV) der Partikel durch die Aggregation von Partikeln war in A mit einer Reduktion der Steigung von  $\beta=5$

auf  $\beta=2,6$  am deutlichsten ausgeprägt. Dies läßt darauf schließen, daß neben den makroskopisch sichtbaren Aggregaten viele Zellen als Dimere, Triplets usw. vorlagen, die innerhalb des Meßbereichs des Coulter Counters erfaßt wurden. Bei B und C lag bereits zu Beginn der Inkubation mit  $\beta=4,5$  und  $\beta=3,8$  respektive, eine geringere Steigung der GHV vor als bei A, was darauf hindeutet, daß eine Aggregation der Zellen schon innerhalb der Kultursäulen stattgefunden hat. Die Abnahme von  $\beta$  durch die Aggregation im Rolltank war in beiden Fällen nicht signifikant.

Die Größe und Form der Aggregate von Ansatz A-C werden exemplarisch zu den Zeitpunkten  $t_5= 5$  Std. und  $t_{10}= 10$  Std. nach Inkubationsbeginn miteinander verglichen (Tab. 5). In allen drei Ansätzen war eine Zunahme der Aggregatlänge und des Aggregatvolumens mit der Zeit meßbar. Die Form der Aggregate war innerhalb eines Ansatzes mit der Zeit konstant, variierte jedoch zwischen den Ansätzen. Mit einem Achsenverhältnis von ca. 0,71 waren die Aggregate in Ansatz A nahezu kugelförmig. Demgegenüber hatten die Aggregate in B mit einem Achsenverhältnis von 0,66 und deutlicher noch in Ansatz C mit einem Achsenverhältnis von 0,54 eine ovale bis längliche Form.

Tab. 5: Größe und Form der im Rolltank gebildeten Aggregate. Ansatz A-C. Major : Länge, Min. : Maj.: Verhältnis der Kurz-zur Längsachse, OV: Optisches Volumen, n: Anzahl der gemessenen Aggregate.

Variablen		A		B		C	
		nach (Std.)		nach (Std.)		nach (Std.)	
		5	10	5	10	5	10
$n$		29	24	9	29	12	26
Major ( $\mu\text{m}$ )	Median	825	1350	1053	1276	1119	2032
OV ( $\text{mm}^3$ )	Median	0,35	14	5,2	13	1,7	10
Min. : Maj.	Median	0,70	0,72	0,66	0,66	0,54	0,54

Eine Beziehung zwischen der Sinkgeschwindigkeit (U) und dem äquivalenten sphärischen Durchmesser (ESD) der Aggregate war nur für die Aggregate von Ansatz A signifikant ( $r^2=0,68$ ,  $n=139$ ,  $p<0,001$ ) (Abb. 10).

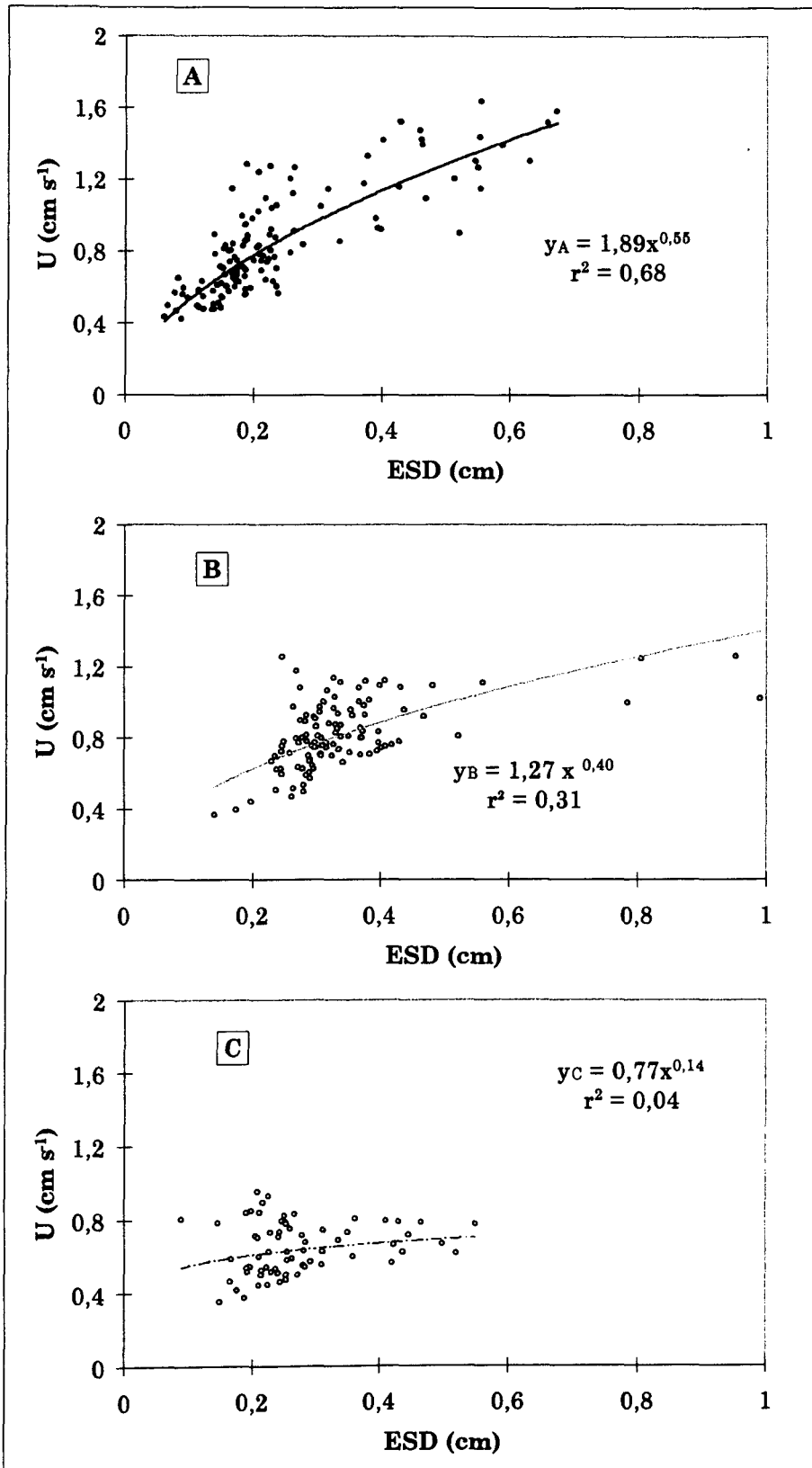


Abb. 10: Allometrische Beziehung ( $U = a (ESD)^b$ ) zwischen der Sinkgeschwindigkeit ( $U$ ,  $\text{cm s}^{-1}$ ) von Aggregaten aus den Ansätzen A-C und dem äquivalenten sphärischen Durchmesser ( $ESD$ ,  $\text{cm}$ ). A:  $n=139$ , B:  $n=112$  und C:  $n=74$ .

Zum Vergleich aller Meßwerte aus den drei Ansätzen wurde für A eine Regressionsanalyse der Sinkgeschwindigkeit gegen die Größe der Aggregate durchgeführt. Der Anstieg der Sinkgeschwindigkeit ( $U$ ,  $\text{cm s}^{-1}$ ) mit dem äquivalenten Kugeldurchmesser (ESD,  $\text{cm}$ ) lieferte für A die Potenzfunktion  $U = a (\text{ESD})^b$  mit  $b = 0,55$  und  $a = 1,89$ . Über die Summe der Fehlerquadrate aller Messungen von A wurde für diesen Ansatz ein Konfidenzintervall bestimmt, in dem 90% aller Werte lagen. Aus den Standardabweichungen der Messpunkte von B und C zu der Regressionsfunktion von A wurde dann die Wahrscheinlichkeit berechnet, mit der diese Messungen innerhalb des Konfidenzintervalls von A liegen. Dies ergab, das nur 63% aller Meßwerte von B innerhalb des 90% Konfidenzintervalls von A lagen und nur 52% der Messungen von C. Darüber hinaus zeigt die Abbildung 10, daß die Abnahme der Sinkgeschwindigkeit mit der Größe der Aggregate bei B mit  $b = 0,40$  und deutlicher bei C mit  $b = 0,14$  geringer anstieg als bei A.

Die Reynoldszahlen ( $Re$ ) aller Aggregate lagen mit  $Re > 0,5$  außerhalb des Gültigkeitsbereichs für Stokes'sches Sinken (Abb. 11).

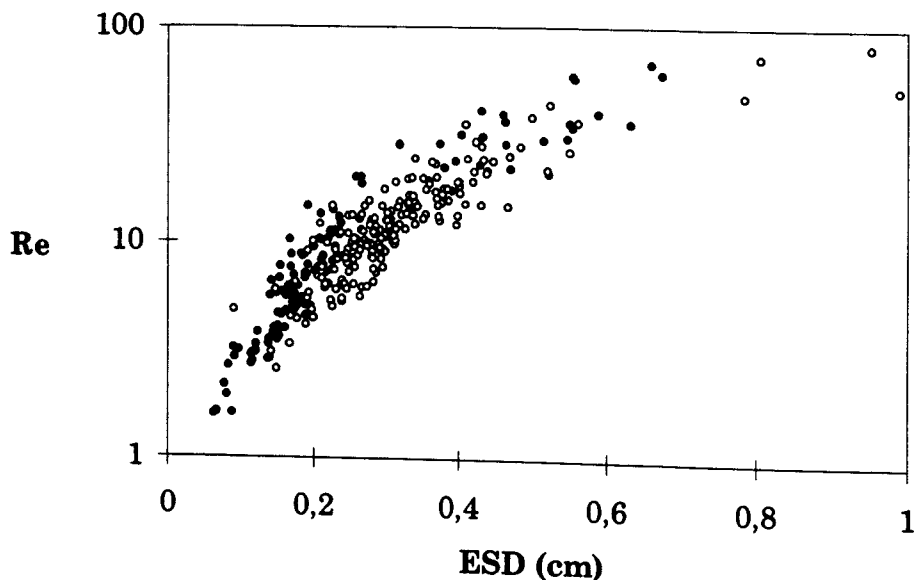


Abb. 11: Anstieg der Reynoldszahl von *N. closterium* Aggregaten mit dem äquivalenten sphärischen Durchmesser (ESD,  $\text{cm}$ ). Ansätze A-C.

Für die Berechnung der „excess density“ ( $\Delta\rho$ ) der Aggregate aus der theoretischen Gleichung der Sinkgeschwindigkeit wurde daher der Cd-Wert nach der empirischen Beziehung von White (1974) für höhere Reynoldszahlen verwendet (s. Kap. I. 1.2.2). Entsprechend den Kennzeichen der Sinkgeschwindigkeit war  $\Delta\rho$  der Aggregate in C geringer und die Abnahme von  $\Delta\rho$  mit der Größe signifikant größer als in A und B, in B wiederum signifikant größer als in A (Abb. 12).

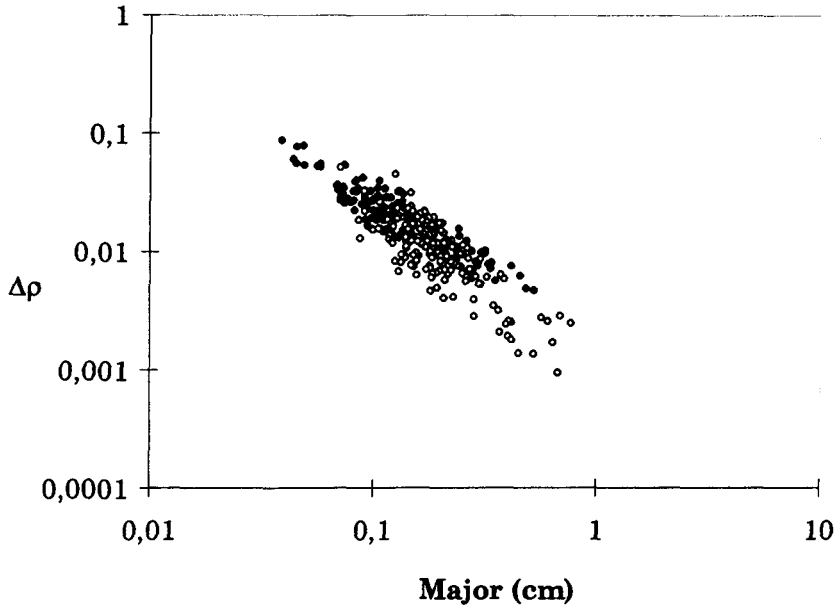


Abb.12: Abnahme der aus den Sinkgeschwindigkeiten berechneten „excess densities“ ( $\Delta\rho$ , g cm<sup>-3</sup>) mit der Größe der Aggregate (Major, cm). Die Regressionsanalyse ergab für A-C eine Potenzfunktion der Art  $\Delta\rho = a (\text{Major})^b$ . Die Steigung der Funktion war in C mit  $b_C = -1,56 \pm 0,075$  ( $r^2 = 0,87$ ,  $n = 74$ ) deutlich steiler als bei B mit  $b_B = -1,27 \pm 0,073$ , ( $r^2 = 0,73$ ,  $n = 112$ ) und bei A mit  $b_A = -1,03 \pm 0,049$ , ( $r^2 = 0,87$ ,  $n = 139$ ).

Die Werte für die Porosität der Aggregate, die nach Versuchsende aus dem Roll-tank isoliert wurden, zeigten den entgegengesetzten Trend. Die Porosität der Aggregate aus C war mit ca. 0,980 größer, als die der Aggregate aus B mit 0,973 und deutlich größer als die Porosität der Aggregate aus A mit 0,937 (Tab. 6). Die zum Zeitpunkt t24 Std. für A-C aus der Sinkgeschwindigkeit bestimmten, mittleren Werte für  $\Delta\rho$  lagen innerhalb der jeweiligen Wertebereiche von  $\Delta\rho^*$ , der aus der Porosität der Aggregate berechneten „excess density“. Zu beachten ist, daß die Wertebereiche von  $\Delta\rho^*$  sich zwischen den Ansätzen nicht überlappten. Die

Übereinstimmung von  $\Delta\rho$  mit  $\Delta\rho^*$  war daher recht gut. Verglichen mit einer „excess density“ der *N. Closterium* Zelle von  $0,2-0,61 \text{ g cm}^{-3}$ , lagen die „excess densities“ der Aggregate um das 10-100 fache niedriger.

Tab. 6: Porosität ( $p$ ) und „excess density“ von *N. closterium* Aggregaten mit unterschiedlichem TEP : Zelle Verhältnis nach 24 Std. der Inkubation im Rolltank. Ansätze A-C.  $\Delta\rho$ : „excess density“ berechnet aus der Sinkgeschwindigkeit,  $\Delta\rho^*$ : „excess density“ berechnet aus der Porosität,  $n$ : Anzahl der gemessenen Aggregate.

Variable		A	B	C
$n$		5	5	5
$p$	Mittelwert	$0,937 \pm 0,0083$	$0,973 \pm 0,0023$	$0,980 \pm 0,0037$
$\Delta\rho^* (\text{g cm}^{-3})$	Min. - Max.	0,013-0,040	0,0053-0,016	0,0041-0,012
$n$		24	25	22
$\Delta\rho (\text{g cm}^{-3})$	Median	0,027	0,014	0,0052

Aus (42) und (43) folgt:

$$(44) \quad \Delta\rho \sim SV / OV$$

mit:

$$(45) \quad \Delta\rho \sim a l^{D3} / a l^3$$

ist:

$$(46) \quad \Delta\rho \sim l^{D3-3}$$

Aus (46) und der Potenzfunktion  $\Delta\rho = a l^b$  erhält man:

$$(47) \quad D3 = b + 3$$

Somit kann auf diesem Wege die dreidimensionale fraktale Dimension  $D3$  empirisch bestimmt werden. Die Analyse ergab für A:  $D3 = 1,97 \pm 0,049$ , für B:  $D3 = 1,73 \pm 0,073$  und für C:  $D3 = 1,44 \pm 0,075$ . Damit ist die Annahme  $D3 < 2$  für Aggregate von *N. closterium* bestätigt. Eine weitere Annahme zur fraktalen Dimension von Aggregaten ist, daß die zweidimensionale fraktale Dimension ( $D2$ ) der dreidimensionalen entspricht, wenn  $D3 < 2$  ist (Meakin et al., 1989).  $D2$  wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung bestimmt (s. Kap. I. 2.2.).



Die Übereinstimmung von D2 und D3 für die Aggregate in Ansatz B und C war tatsächlich überzeugend gut (Tab. 7). Für A ist  $D3 > D2$  nur um 0,05 außerhalb des Fehlerbereiches. Die Übereinstimmung von D2 und D3 für optisch sichtbare Aggregate („marine snow“) ist ein wichtiges Ergebnis, da es die Anwendung der Bildverarbeitung für die Analyse der fraktalen Geometrie rechtfertigt. Es zeigt weiter, daß die Methode der Sinkgeschwindigkeitsbestimmung von Aggregaten im Rolltank vertrauenswürdig ist.

Tab. 7: Zweidimensionale (D2) und dreidimensionale (D3) fraktale Dimensionen der im Rolltank gebildeten Aggregate. Ansätze A-C. s: Standardabweichung,  $r^2$ : Korrelationskoeffizient, n: Anzahl der gemessenen Aggregate.

Ansatz	D3	$\pm s$	$r^2$	n	D2	$\pm s$	$r^2$	n
A	1,97	0,049	0,87	139	1,85	0,023	0,94	395
B	1,73	0,073	0,73	112	1,79	0,033	0,91	299
C	1,44	0,075	0,87	74	1,52	0,040	0,87	213

#### 1.4. Diskussion

Seit ihrer „Entdeckung“ (Alldredge et al., 1993) gelten TEP aufgrund der ihnen zugeschriebenen hohen Stickiness ( $\alpha$ ) als Promotor der Aggregatbildung (Logan et al., 1995). Eine Erhöhung der Koagulationseffizienz von *N. closterium* in Abhängigkeit vom TEP : Zelle Verhältnis konnte in dieser Untersuchung nicht gezeigt werden. Die Koagulation von exponentiell wachsenden *N. closterium* Zellen ohne diskrete TEP war vergleichbar effektiv wie bei gealterten Zellen mit diskreten TEP und hohem TEP : Zelle Verhältnis. Die Hypothese, daß TEP die Koagulationseffizienz von *N. closterium* erhöht, konnte daher nicht bestätigt werden.

Dies mag zum einen daran liegen, daß die Stickiness von TEP ihrem hohen Polysacharidanteil zugeschrieben wird. Alcian Blau gefärbte Proben von *N. closterium* zeigten, daß die Zelloberfläche ebenfalls gefärbt war. Es ist daher möglich, daß die die Zelle umgebende Mucopolysacharidhülle (Tokuda, 1969), *N. closteri*



um eine Stickiness, entsprechend der von TEP, verleiht. Dies würde die häufige Präsenz von *N. closterium*, wie auch von anderen pennaten Diatomeen in „marine snow“ erklären.

Die Sinkgeschwindigkeit eines Aggregates wird neben der Größe im wesentlichen von seiner „excess density“ bestimmt und diese wiederum von der Porosität des Aggregates und der Dichte der soliden Einzelpartikel. Die Ergebnisse für  $\Delta\rho$ , berechnet aus den Sinkgeschwindigkeiten der *N. closterium* Aggregate, stimmten sowohl mit den, über die Messung der Porosität ermittelten Werten für  $\Delta\rho^*$ , als auch mit den Ergebnissen der Analyse der fraktalen Dimension (D2) überein. Somit lieferten drei verschiedene methodische Ansätze ein übereinstimmendes Bild: In Ansatz C war bei dem höchsten TEP : Zelle Verhältnis sowohl die fraktale Dimension als auch  $\Delta\rho$ , als auch die Sinkgeschwindigkeit (U) am geringsten. Bei Ansatz A mit dem geringsten TEP : Zelle Verhältnis waren die Verhältnisse umgekehrt. Für Ansatz B galt mit einem ansteigenden TEP : Zelle Verhältnis entsprechend  $A < B < C$  abnehmende Werte für U,  $\Delta\rho$  und D2 entsprechend  $A > B > C$ .

Dieses Ergebniss entspricht den Annahmen und ist darauf zurückzuführen, daß TEP als Gele im Gegensatz zu *N. closterium* nahezu keine „excess density“ haben. Die Hypothese (2), daß TEP die „excess density“ eines Aggregates und damit seine Sinkgeschwindigkeit senkt, konnte also bestätigt werden.

Der wesentliche Einfluß der Aggregatzusammensetzung auf die Sinkgeschwindigkeit läßt sich anhand von Literaturdaten verdeutlichen. Alldredge und Gottschalk (1988) fanden  $U=0,058d^{0,26}$  an natürlichem „marine snow“, Kajihara (1971) ermittelte ebenfalls über *in situ* Messungen,  $U=0,67d^{0,57}$ , Gibbs (1985)  $U=1,73d^{0,78}$  für natürliche Aggregate aus einem Ästuargebiet und Lick et al. (1993)  $U=0,15d^{1,68}$  für Aggregate, die aus Sediment gebildet wurden. Für „reine“ Aggregate von *N. closterium* wurde in dieser Untersuchung  $U=1,89d^{0,55}$  bestimmt. Die Einbeziehung von TEP in die Aggregatbildung zeigte, wie variabel diese Beziehung ist. Für Abschätzungen der Sedimentation von Partikeln und des Partikelflusses in einem natürlichen Wasserkörper wird daher die Kenntnis der an der Aggregation beteiligten Partike, unumgänglich sein.

Studie 2:

## **Variabilität der Partikelstickiness im Verlauf einer Diatomeenblüte - eine Laborstudie-**

### **2.1. Einleitung**

Makroskopische Partikelaggregate („marine snow“) sind ein häufig auftretendes Phänomen während und besonders gegen Ende von Diatomeenblüten (Smetacek, 1985, Alldredge & Silver, 1988, Alldredge & Gottschalk, 1989).

Die Rate der Aggregatbildung hängt zum einen von der Kollisionsrate der einzelnen Partikel ab, die im wesentlichen von der Konzentration und Größe der Partikel sowie von dem physikalischen Umfeld bestimmt wird (Hunt, 1980, McCave, 1984), zum anderen von der Wahrscheinlichkeit, daß zwei Partikel, die miteinander kollidieren aneinander haften bleiben. Numerische Modelle der Aggregatbildung von Phytoplankton reagieren i.a. sehr sensitiv auf Änderungen dieser Koagulationseffizienz (Hill, 1992, Riebesell und Wolf-Gladrow, 1992).

Obwohl die Zunahme der Aggregatbildung mit der Seneszenz von Diatomeenblüten häufig beobachtet wurde (Krank & Milligan, 1988), konnte ein Zunahme der Partikelstickiness mit der Seneszenz von Diatomeenblüten bislang nicht gezeigt werden (Kiorboe et al., 1994, Dam & Drapeau, 1995).

Es wird angenommen, daß frei suspendierte (z.B. TEP) oder an der Zelloberfläche gebundene Polysaccharidverbindungen die Stickiness von Diatomeenpopulationen bestimmen (Smetacek, 1985, Alldredge & Gottschalk 1989, Riebesell, 1991). Waite et al. (1995) haben bei lebenden Diatomeen die Existenz verschiedener Zuckerverbindungen auf der Oberfläche der Zellwand nachgewiesen. Es wurde dabei gezeigt, daß die Menge an Polysacchariden sowohl interspezifisch als auch intraspezifisch in Abhängigkeit vom physiologischen Zustand der Zellen variieren kann.

Zur Beschreibung der Variabilität der Koagulationseffizienz während der Seneszenz einer natürlichen Diatomeenblüte wurde ein 18-tägiges Laborexperiment durchgeführt. Die Fragestellungen dieser Untersuchung waren:

- 1) Wie ändert sich die Partikelstickiness im Verlauf der Diatomeenblüte?
- 2) Gibt es eine Beziehung zwischen der Konzentration exopolymerer Zuckerverbindungen und der Koagulationseffizienz von Partikeln im Verlauf der Seneszenz?
- 3) Wie groß ist die Variabilität der Stickiness zwischen verschiedenen Partikelgrößenklassen?

## 2.2. Material und Methoden

### Hälterung der natürlichen Diatomeenpopulation

Die Probennahme des natürlichen Phytoplanktons erfolgte am 24.3.1997 auf der Station Boknis Eck (westlichen Ostsee, s. Studie 3) aus 2m Tiefe mit Niskin Wasserschöpfern. Direkt im Anschluß an die Ausfahrt wurden 10 dm<sup>3</sup> der Wasserprobe über eine 200 µm Gaze filtriert, um größere Zooplankter zu entfernen, und mit 14 dm<sup>3</sup> vorfiltriertem Seewasser (0,2 µm, Nucleopore) verdünnt. Von den 24 dm<sup>3</sup> Gesamtvolumen wurden jeweils 4,5 dm<sup>3</sup> in fünf Plexiglassäulen ohne Zugabe von Nährsalzen inkubiert. Für die Dauer der Untersuchung wurden die Säulen kräftig belüftet und mit einem PAR-Quantenfluß von 210 µmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> in einem 12:12 Licht: Dunkel Zyklus beleuchtet.

### Durchführung des Laborexperimentes

Das Experiment wurde in der Zeit vom 24.3.-11.4.1997 durchgeführt. Von dem Inkubationsmedium wurden bestimmt: anorganische Nährstoffe (Nitrat, Phosphat), POC, PON, Chlorophyll *a* und Phytoplanktonzusammensetzung (s. Kap. I. 3.).

Die Beprobung der Säulen erfolgte ab dem zweiten Tag der Inkubation nach folgendem Plan: Tag 2 (Säule 1 (S1)), Tag 3 (S2), Tag 4 (S3), Tag 5 (S4), Tag 6 (S5), Tag 8 (S1), Tag 10 (S2), Tag 14 (S3), Tag 16 (S4) und Tag 18 (S5). Zur Messung der Partikelstickiness und zur Durchführung der chemischen und biologischen

Analysen wurden an jedem Versuchstag 2,2 dm<sup>3</sup> Unterprobe über einen Silikon-schlauch aus den Säulen entnommen und wie folgt behandelt:

Für die Bestimmung der Nährsalze Nitrat und Phosphat wurden ca. 100 cm<sup>3</sup> Probe in eine Polycarbonatflasche abgefüllt und bis zur Messung im Autoanalyser bei -21°C tiefgefroren. Die Messung des partikulären organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs erfolgte in einem CHN-Analyser (Hereaus). Hierfür wurden 2x200 cm<sup>3</sup> Probe auf vorgeglühte Glasfaserfilter filtriert, getrocknet und bis zur Messung im Exsikator aufbewahrt. Der Chlorophyll  $\alpha$  Gehalt wurde aus 2x 200 cm<sup>3</sup> auf Glasfaser (GF/F) filtrierter Probe gemessen. Die Messung der Konzentration und Größenhäufigkeitsverteilung solider Partikel  $4\mu\text{m} < \text{ESD} < 60\mu\text{m}$  erfolgte im Coulter Counter in drei Parallelen.

Für die Bestimmung der Größenhäufigkeitsverteilung von TEP im Mikroskop wurden jeweils zwei Dauerpräparate pro Probe in der ersten Stunde nach der Probennahme angefertigt (s. Kap. I. 2.3.2.). Alle Dauerpräparate wurden nach der Untersuchung mit einer Sony-Farbmikroskopkamera bei 200 facher Vergrößerung gefilmt. Hierbei wurden jeweils 40 Bildausschnitte pro Probe zufällig ausgewählt und über einen Code-Generator markiert. Die Auswertung der Videofilme erfolgte mit Hilfe digitaler Bildverarbeitung bei einer optischen Auflösung von  $2,71 \mu\text{m}^2$  pro Pixel. Die minimale Größe der erfaßten TEP entsprach damit ca.  $8 \mu\text{m}$  ESD.

Zur colorimetrische Messung der TEP Konzentration (s. Kap. I 2.3.1.) wurden 100 cm<sup>3</sup> Probe in PE-Flaschen abgefüllt und mit Formol fixiert. Die Messung erfolgte am Ende der Untersuchung aus allen Proben mit jeweils drei Parallelbestimmungen pro Probe. Die Bestimmung und Zählung der verschiedenen Phytoplanktonarten erfolgte aus Lugol-fixierter Probe nach der Methode von Utermöhl (Utermöhl, 1958). Je nach Abundanz der Arten wurden 10-25 cm<sup>3</sup> Probe bei 400-facher Vergrößerung ausgewertet.

Die Messung der Partikelstickiness erfolgte in einer Couette-Kammer bei einer Scherungsrate von  $G=0,85 \text{ s}^{-1}$  (s. Kap. I. 4.2.2.). Jeweils nach 1, 60, 120 und 180 Minuten Inkubationszeit wurden ca. 50 cm<sup>3</sup> Probe aus der Kammer entnommen. Die Messung der soliden Partikel zwischen 4 und 60  $\mu\text{m}$  ESD erfolgte im Coulter Counter sofort nach der Beprobung mit einer  $100 \mu\text{m}$  Ø Kappilare.

## 2.3. Ergebnisse

## Nährsalze

Die Phosphatkonzentration fiel nach dem dritten Versuchstag von einem Ausgangswert von ca.  $0,1 \mu\text{mol}$  auf  $0,04 \mu\text{mol}$  und variierte bis zum Ende der Untersuchung zwischen Werten von  $0,02 \mu\text{mol}$  und  $0,04 \mu\text{mol}$ . Die Nitratkonzentration nahm innerhalb der ersten drei Tage von  $0,93 \mu\text{mol}$  auf  $0,26 \mu\text{mol}$  ab und war sowohl am vierten als auch am fünften Untersuchungstag nicht mehr nachweisbar. Ab dem sechsten Tag wurden Werte zwischen  $0,01 \mu\text{mol}$  und  $0,31 \mu\text{mol}$  Nitrat gemessen (Abb. 13).

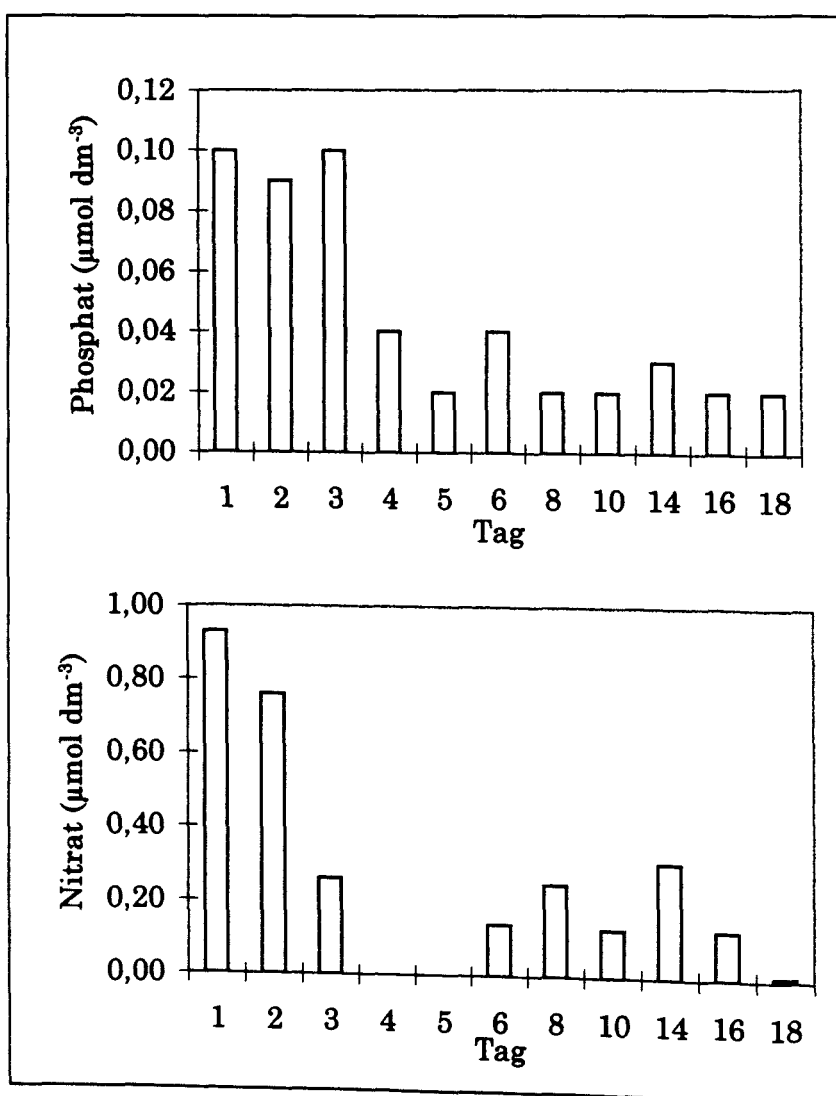


Abb. 13:  
Änderung der  
Nährsalzkonzentra-  
tionen in den  
Phytoplanktensäule  
n im Verlauf der  
Laborstudie vom  
24.3.-11.4.1997.

# Chlorophyll $\alpha$ , POC und PON

Die Chlorophyll  $\alpha$  Konzentration in den Säulen, als Indikator der Phytoplanktonbiomasse, nahm ab dem 2. Tag von  $6,6 \mu\text{g dm}^{-3}$  bis auf  $1,5 \mu\text{g dm}^{-3}$  am 18. Tag kontinuierlich ab (Abb. 14).

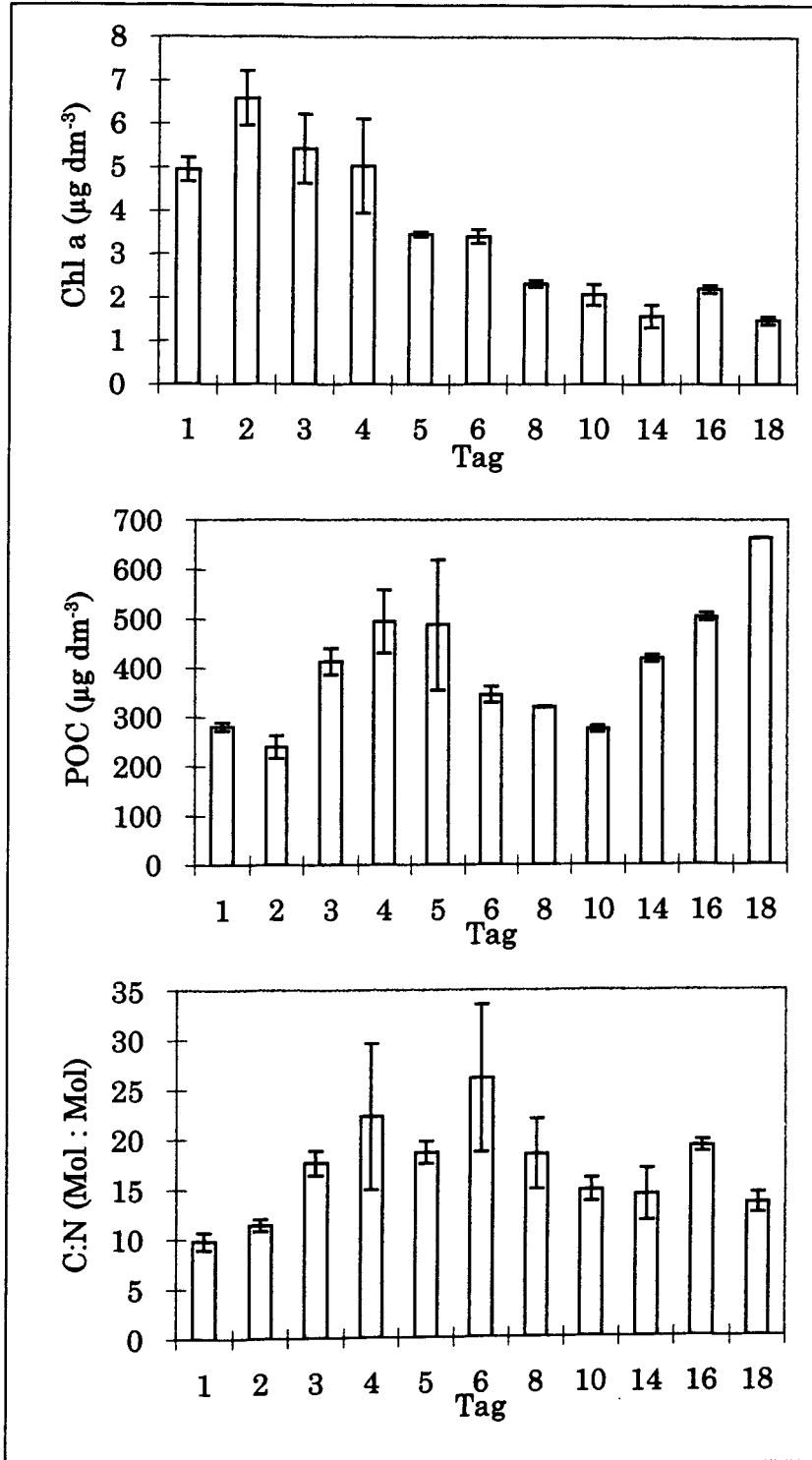


Abb. 14:  
Änderung der Biomassegrößen Chlorophyll  $\alpha$  und POC, sowie des partikulären C:N Verhältnisses in den Phytoplanktensäulen in der Zeit vom 24.3.-11.4.1997. Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung des Mittelwertes an.

Der POC Gehalt in den Säulen variierte zwischen 240 und 660  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , mit dem Maximum am 18. Tag. Im Gegensatz zur Chl  $\alpha$  Konzentration stieg der POC Gehalt ab dem 10. Tag deutlich an. Dies zeigt, daß gegen Ende der Blüte Kohlenstoff vermehrt in Partikeln gebunden war, die nicht zum Phytoplankton gehören. Das partikuläre C:N Verhältnis lag bereits zu Beginn der Untersuchung mit einem Wert von 9,8 über dem Redfield-Verhältnis von 6,6 (Redfield et al., 1963). Der Anstieg des POC : POC Verhältnisses auf Werte  $>15$  nach dem 3. Tag, als Nitrat aufgebraucht war, deutete auf eine starke Stickstoff-Verarmung der Zellen hin.

### Phytoplankton

Die Phytoplanktonpopulation der Kieler Bucht wird im Frühjahr typischerweise von Diatomeen dominiert (Krey, 1974). Im Verlauf dieser Untersuchung war die kettenbildende Diatomee *Skeletonema costatum* mit Abundanzen von bis zu 7200 Zellen  $\text{cm}^{-3}$  die häufigste Art. Daneben waren verschiedenen Arten der Gattung *Chaetoceros*, wie u.a. *C. decipiens*, *C. borealis*, *C. gracile* und *C. curvisetum* vorherrschend. Pennate Diatomeen waren i.a. nur in geringen Abundanzen der Gattung *Nitzschia* vertreten (Abb. 15). Die Gesamtabundanz der Diatomeen in den Phytoplanktensäulen nahm entsprechend der zeitlichen Änderung der Chl  $\alpha$  Konzentration ab dem 2. Tag von ca.  $10^4$  Zellen  $\text{cm}^{-3}$  auf ca.  $2,5 \times 10^3$  Zellen  $\text{cm}^{-3}$  kontinuierlich ab. Ab dem fünften Versuchstag stieg die Häufigkeit von Flagellaten an, ab dem achten waren vermehrt Bakterien lichtmikroskopisch erkennbar.

### TEP und solide Partikel

Über den gesamten Untersuchungszeitraum lag die Anzahl solider Partikel  $>4\mu\text{m}$  um einen Faktor von ca. 1000 über der Anzahl transparenter exopolymerer Partikel (TEP)  $>8\mu\text{m}$  (Abb. 16). TEP waren im Größenbereich zwischen 8  $\mu\text{m}$  und 32  $\mu\text{m}$  ESD am häufigsten vertreten, solide Partikel im Größenbereich von 5 - 20  $\mu\text{m}$  ESD. Im Gegensatz zu den soliden Partikeln erreichten einige TEP einen Durchmesser  $>32\mu\text{m}$  mit einer maximale Größe von bis zu 200  $\mu\text{m}$  ESD am 18. Tag.

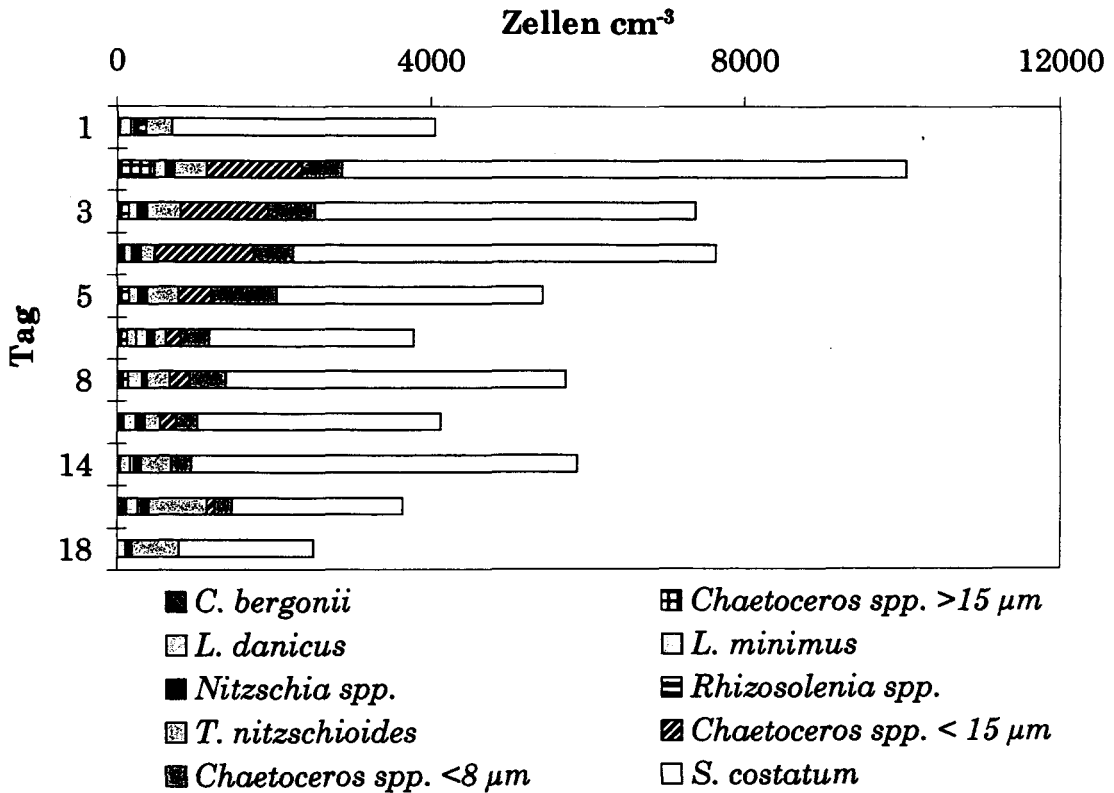


Abb. 15: Änderung der Abundanzen der häufigsten Diatomeenarten in den Phytoplanktensäulen im Verlauf der Untersuchung vom 24.3.-11.4.1997.

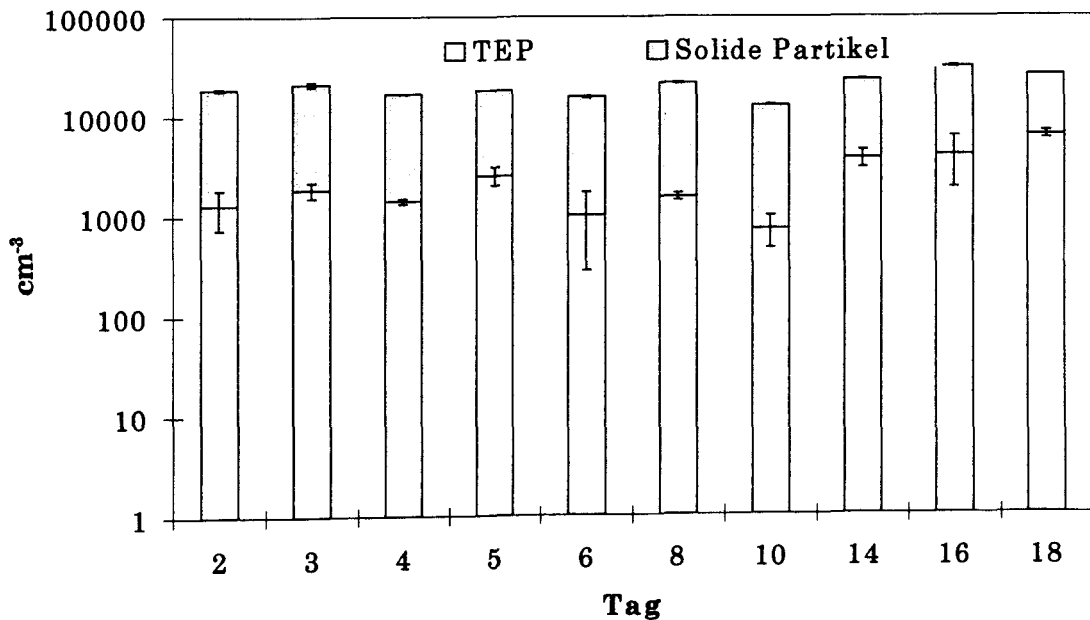


Abb. 16: Änderung der numerischen Konzentration von TEP und soliden Partikeln im Verlauf der Seneszenz einer Diatomeenblüte. Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung des Mittelwertes an.



Die Volumenkonzentration von TEP lag mit Werten von 0,14-8,9 ppm daher nur um Faktoren von 0,05-0,36 unter der Volumenkonzentration solider Partikel, und überstieg diese sogar am 18. Versuchstag um einen Faktor von 2,4 (Abb. 17).

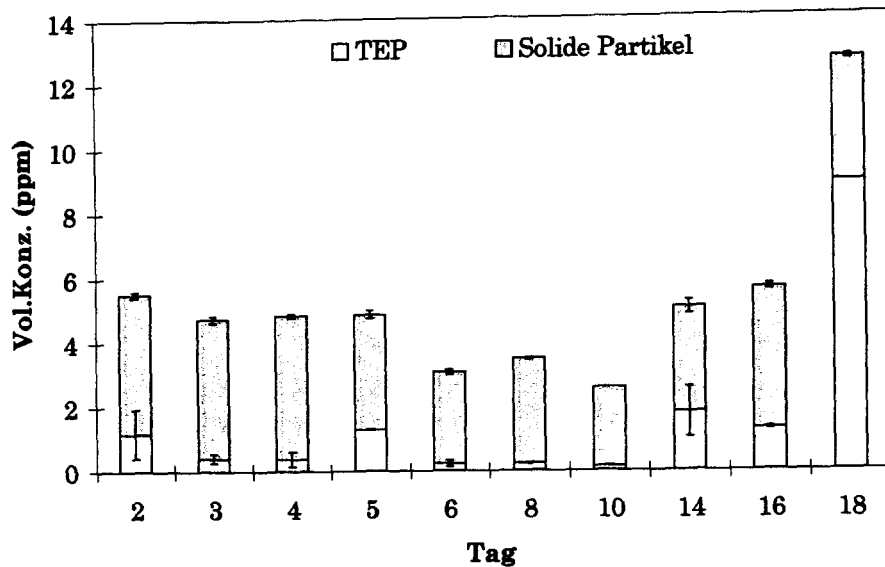


Abb. 17: Änderung der Volumenkonzentration von TEP und soliden Partikeln in den Phytoplanktonsäulen in der Zeit vom 25.3-11.4.1997. Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung des Mittelwertes an.

Die Größenhäufigkeitsverteilung (GHV) von TEP entsprach einer Potenzfunktion der Form  $N=a (ESD)^{-\beta}$ . Je größer die Steigung ( $\beta$ ) ist, desto relativ mehr kleine Partikel liegen vor. Aggregation führt zu einer Abnahme der solitären Partikel der unteren Größenklassen bei gleichzeitiger Zunahme von Partikel in den oberen Größenklassen und die Steigung der GHV flacht ab. Die Steigungen der TEP-GHV lagen zwischen  $\beta=2,9$  und  $\beta=3,9$  und ließen keine zeitliche Entwicklung erkennen (Abb. 18). Die Bildung von TEP-TEP Aggregaten in den Säulen ist daher nicht zu vermuten. Mari und Kiorboe (1996) fanden bei einer Freilanduntersuchung der TEP Verteilung während der Frühjahrsblüte im Kattegat mit  $\beta$  zwischen 2,1 und 4,4 vergleichbare Werte.

Die Steigungen der GHV solider Partikel waren mit Werten für  $\beta$  von 1,9-3,1 geringer als die der TEP-GHV. Bis zum Tag 10 war, vermutlich aufgrund der Zunahme kleiner Flagellaten, ein Anstieg von  $\beta$  zu erkennen. Der Rückgang von  $\beta$  von 3,1 am 10. Tag auf Werte zwischen 2,0 und 2,5 gegen Ende der Untersu-

chung kann durch die Bildung mikroskopisch erkennbarer Mikroaggregate in den Säulen erklärt werden.

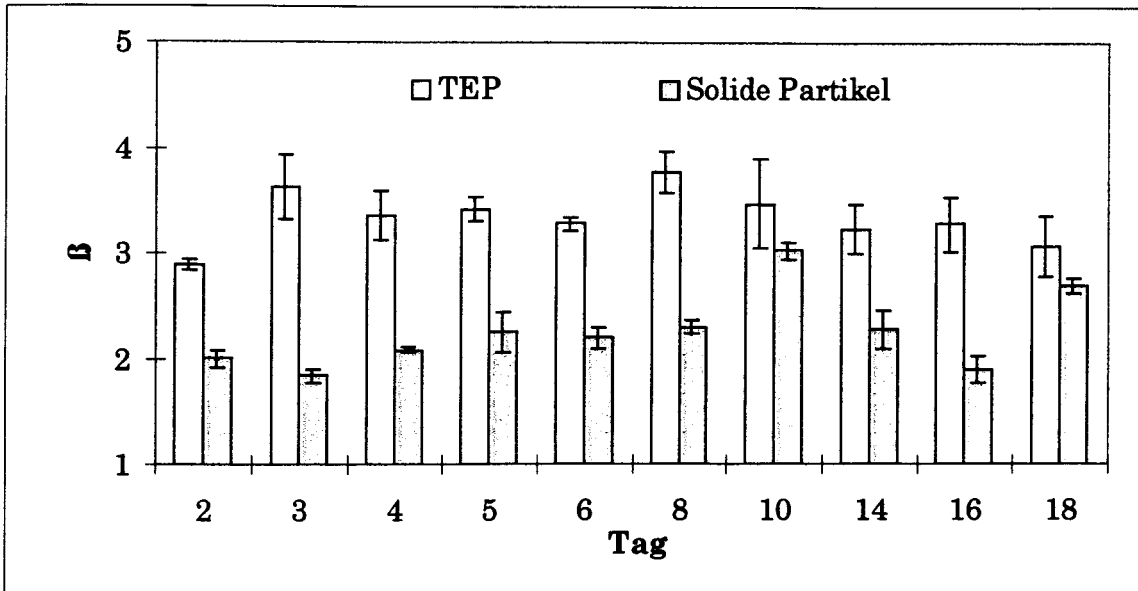


Abb. 18: Variabilität der Steigung ( $\beta$ ) der Größenhäufigkeitsverteilung ( $N=a(ESD)^{-\beta}$ ) von TEP und soliden Partikeln in den Phytoplanktonssäulen in der Zeit vom 25.3-11.4.1997. Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung des Mittelwertes an.

Die colorimetrisch bestimmte TEP Konzentration fiel von  $1651 \pm 434 \mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$  am zweiten Tag bis auf  $877 \pm 177 \mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$  am vierten Tag und stieg im weiteren Verlauf der Untersuchung bis auf  $5586 \pm 328 \mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$  an (Abb. 19).

Dabei ergab sich eine signifikante, lineare Beziehung zwischen der colorimetrisch gemessenen Konzentration und der über die Bildverarbeitung vermessenen TEP-Gesamtfläche pro Liter ( $p < 0,0001$ ) (Abb. 20).

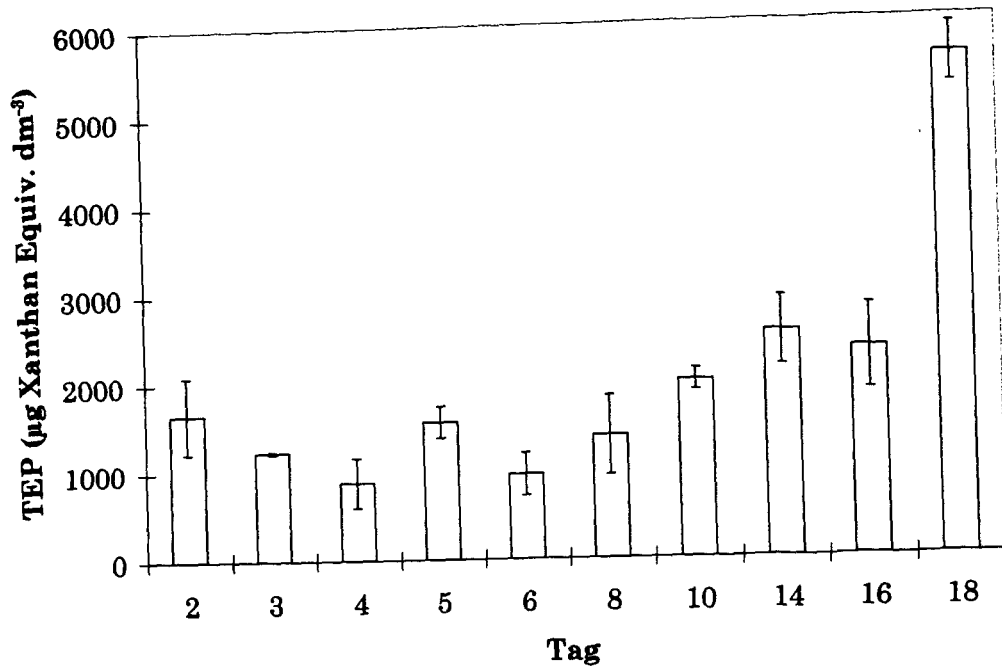


Abb. 19: Zunahme der TEP Konzentration in den Phytoplanktonsäulen in der Zeit vom 25.3-11.4.1997. Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung des Mittelwertes an.

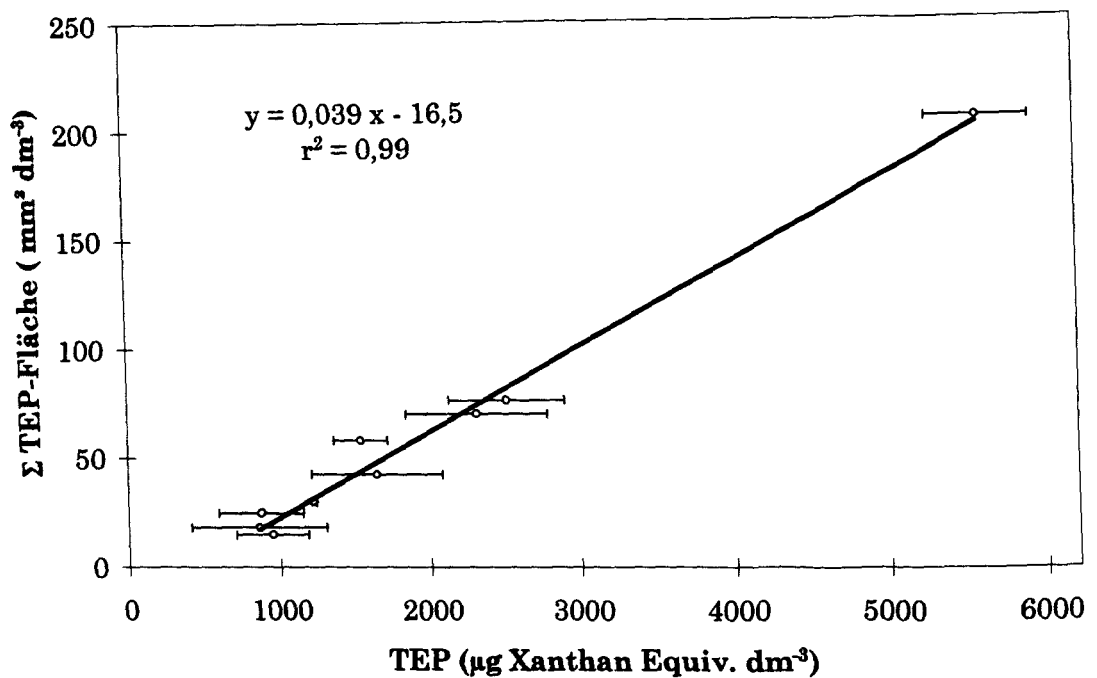


Abb. 20: Lineare Zunahme der mikroskopisch bestimmten TEP Gesamtfläche pro Liter mit der colorimetrisch ermittelten TEP Konzentration. Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung an. Die Standardabweichung zwischen den Doppelbestimmungen der TEP Gesamtfläche pro Liter betrug <1%. n= 27, p<0,0001.

## Partikelstickiness

Nach einem Anfangswert für die Stickiness aller Partikel ( $\alpha_{\text{ges.}}$ ) von 0,09 blieb die Partikelkonzentration im Verlauf der Inkubationen in der Couette-Kammer am 3. und 4. Tag konstant, was darauf hinweist, daß keine Koagulation von Partikeln stattgefunden hatte. Ab dem 5. Tag stieg  $\alpha_{\text{ges.}}$  von 0,13 bis auf 2,15 zum Ende der Untersuchung an.

Da die Stickiness die Effizienz der Koagulation angibt, sind Werte  $>1$  theoretisch nicht möglich. Die Partikelstickiness wurde nach dem Model von Kiorboe (1990) aus der zeitlichen Abnahme solider Partikel, dividiert durch die Kollisionshäufigkeit der Partikel berechnet. Die Kollisionshäufigkeit ist hierbei eine Funktion der Volumenkonzentration der Probe. Liegen in einer Probe nur solide Partikel vor, so kann die Kollisionshäufigkeit aus der im Coulter Counter gemessenen Volumenkonzentration berechnet werden. Sind zusätzlich TEP vorhanden, so können diese nicht quantitativ im Coulter Counter erfaßt werden (Alldredge et al., 1993, eigene Beobachtungen). Die Konsequenz daraus ist, daß die Volumenkonzentration und damit die Kollisionshäufigkeit unterschätzt und folglich die Partikelstickiness überschätzt wird. Wird die Volumenkonzentration von TEP in der Probe mitberücksichtigt, verringern sich die Werte für  $\alpha_{\text{ges.}}$ . Dieser Effekt war bei ansteigenden TEP Konzentrationen gegen Ende der Untersuchung deutlich erkennbar. Die Einbeziehung der TEP Volumenkonzentration führte zur Reduzierung von  $\alpha_{\text{ges.}}$  auf Werte  $<1$  (Abb. 21).

Am 18. Tag wies die Volumenkonzentration von TEP eine sehr hohe Variabilität zwischen den Parallelproben auf (Probe 1: 1,5 ppm, Probe 2: 18 ppm). Dies ist dadurch zu erklären, daß hier einzelne, sehr große TEP vorlagen, die nicht gleichmäßig erfaßt werden konnten. Die mittlere Volumenkonzentration von TEP am 18. Tag war daher fehlerhaft und führte möglicherweise zu einer Unterschätzung von  $\alpha_{\text{ges.}}$ . Dieser Wert wurde bei der statistischen Analyse der Ergebnisse nicht berücksichtigt.

Die Partikelstickiness korrelierte positiv mit der TEP Konzentration ( $r^2 = 0,90$ ,  $n=10$ ) und negativ mit der Chlorophyll  $a$  Konzentration ( $r^2 = -0,75$ ,  $n=10$ ). Zum partikulären C:N Verhältnis ergab sich keine signifikante Beziehung (Abb. 22).

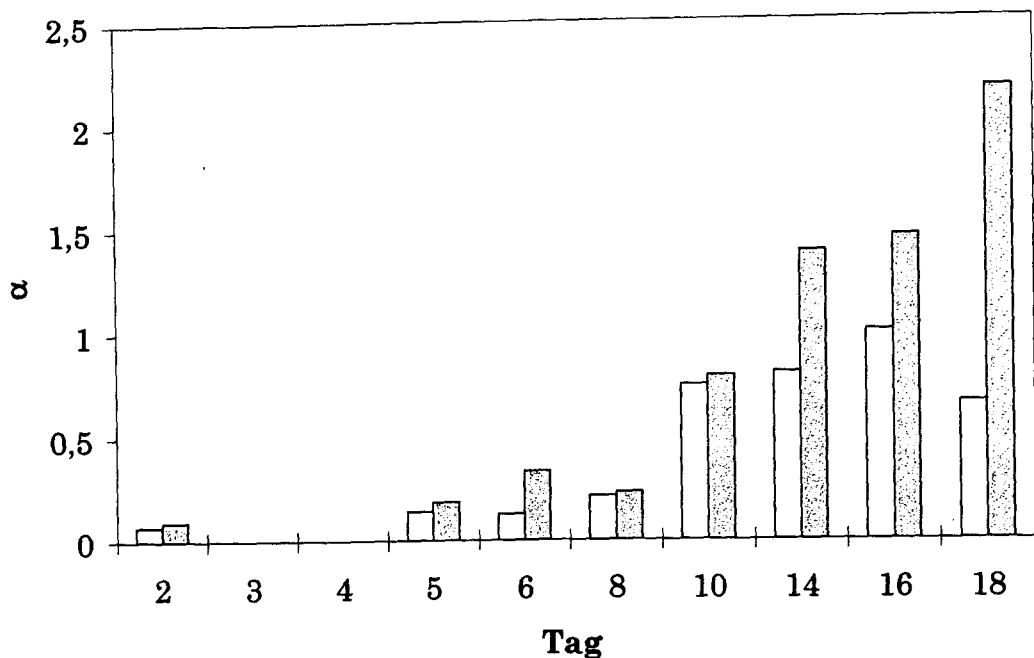


Abb. 21: Zunahme der Partikelstickiness  $\alpha_{ges.}$  im Verlauf der Alterung einer Diatomeenblüte. Gefüllte Balken:  $\alpha_{ges.}$ , berechnet aus der Volumenkonzentration solider Partikel. Konturbalken:  $\alpha_{ges.}$ , berechnet aus der Volumenkonzentration solider Partikel plus der Volumenkonzentration von TEP.

Die Beziehung von  $\alpha_{ges.}$  zur Chlorophyll  $\alpha$ -gewichtsspezifischen TEP Konzentration war signifikant positiv linear korreliert ( $p < 0,001$ ) und schnitt die y-Achse im negativen Bereich (Abb. 23). Dieses Ergebnis stimmt mit der Untersuchung von Dam und Drapeau (1995) überein und unterstützt deren Annahme, daß eine minimale TEP Menge pro Chl  $\alpha$  Einheit für die Aggregation notwendig ist.

Die Koagulation von Partikeln bei geringer Chlorophyll  $\alpha$ -gewichtsspezifischen TEP Konzentration unterschied sich aber nicht nur in dem absoluten Betrag von  $\alpha_{ges.}$  von einer hohen. Auch die spektrale Verteilung von  $\alpha_1$  zeigte deutliche Unterschiede (Abb. 24). Während bei einem geringen Verhältnis von TEP: Chl  $\alpha$  die höchste Koagulationseffizienz im Größenbereich der Diatomeen lag und rasch abfiel, wenn kleinere Partikel miteinbezogen wurden, blieb  $\alpha_1$  über einen breiten Größenbereich konstant, wenn das TEP: Chl  $\alpha$  Verhältnis hoch war.

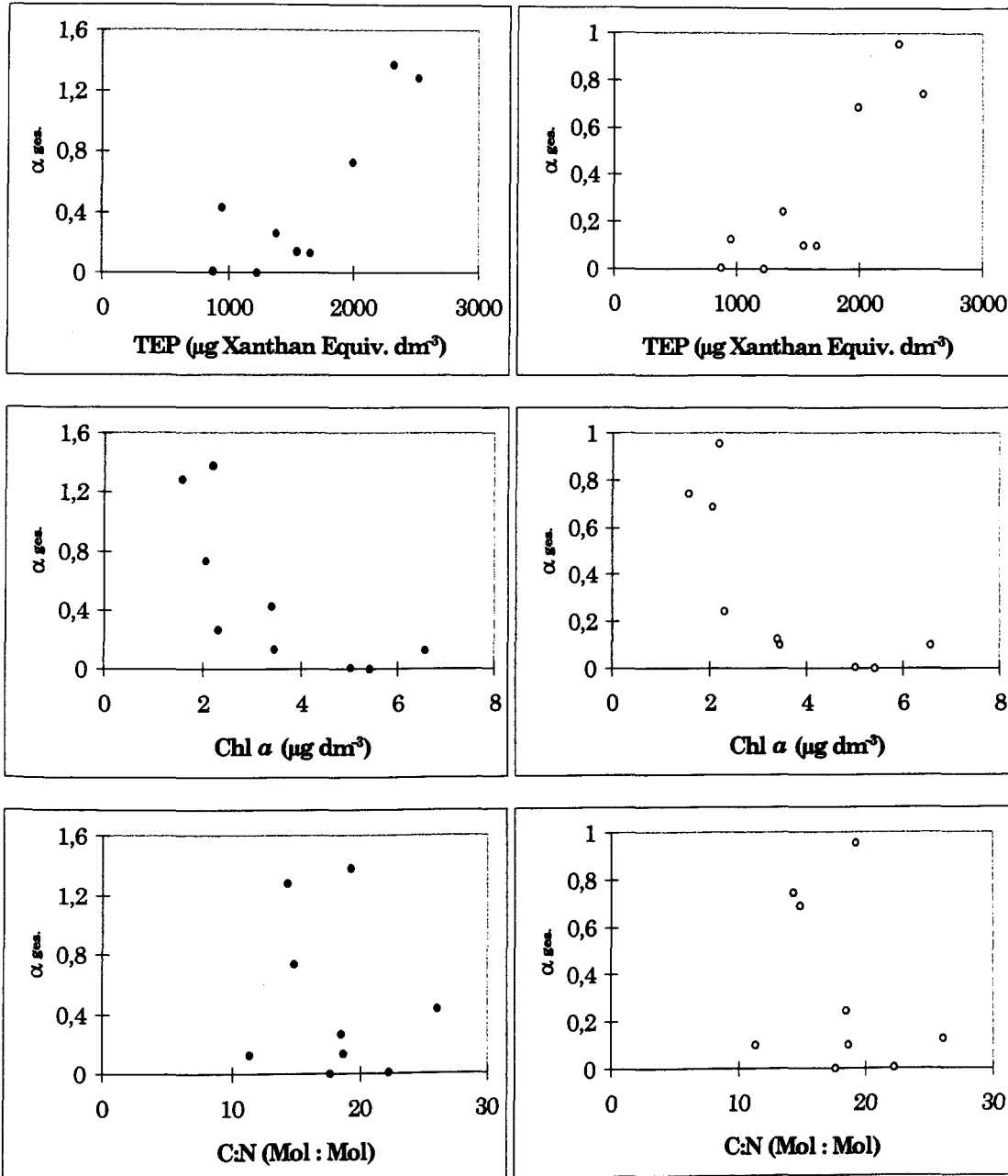


Abb. 22: Beziehungen zwischen der Partikelstickiness ( $\alpha_{ges.}$ ) und der TEP Konzentration, der Chlorophyll *a* Konzentration und dem partikulären C:N Verhältnis. Linke Hälfte ohne, rechte Hälfte mit TEP Volumenkorrektur.

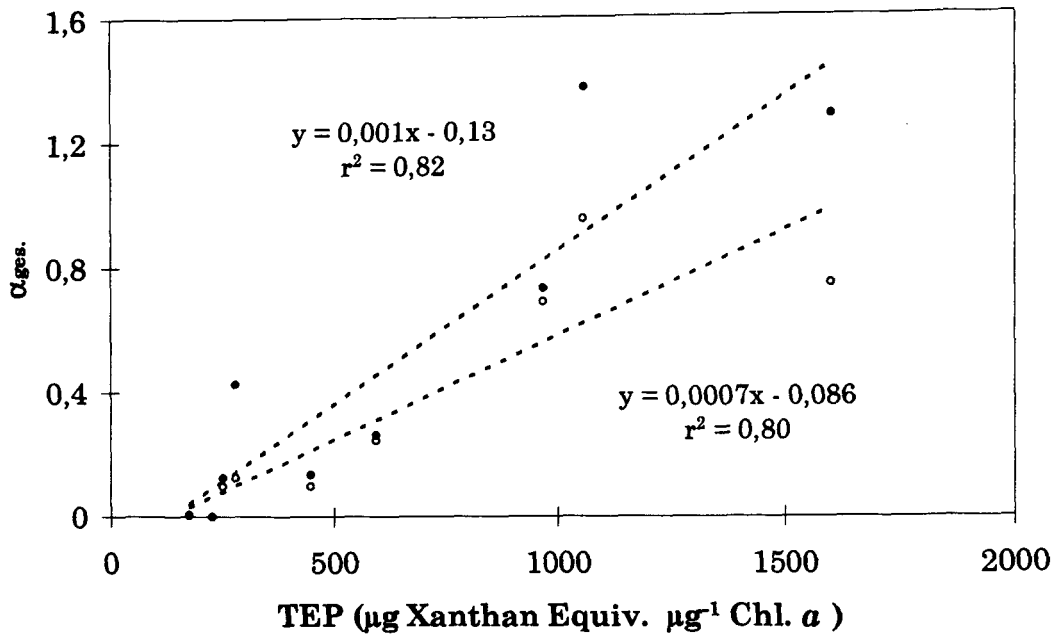


Abb. 23: Beziehung zwischen der Partikelstickiness ( $\alpha_{ges}$ ) und der Chlorophyll  $a$  gewichtsspezifischen TEP Konzentration. Werte für  $\alpha_{ges}$  von Tag 2-16. Offene Kreise: Werte für  $\alpha_{ges}$ , korrigiert um die TEP Volumenkonzentration.

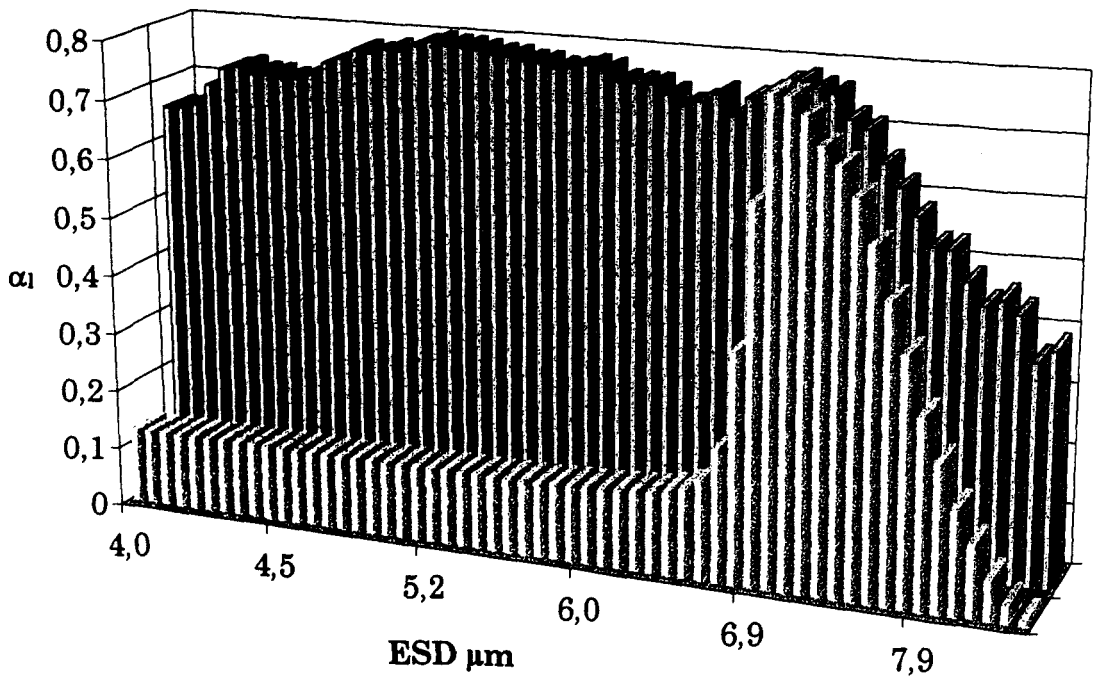


Abb. 24: Variabilität der Partikelstickiness ( $\alpha_l$ ) in Abhängigkeit von der unteren Grenze des Größenintervalls. Helle Säulen: Messung am 6. Tag mit TEP: Chl  $a$  von 280, dunkle Säulen: Messung am 18. Tag mit TEP: Chl  $a$  von 3800.

Dies zeigt, daß bei geringer TEP Konzentration nur Diatomeen miteinander koagulieren. TEP hingegen koaguliert unspezifisch mit anderen Partikeln, so daß bei hohen TEP Konzentrationen alle Partikel in die Aggregation miteinbezogen werden. Die Abnahme von  $\alpha_1$  ab einem Größenintervall von ca. 7  $\mu\text{m}$  ESD ist auf die Bildung von aggregierten Partikel zurückzuführen.

### 2.4. Diskussion

Die Entwicklung der biologischen und chemischen Variablen im Verlauf der Untersuchung spiegelte die typische Seneszenz einer Diatomeenblüte wieder. Die Konzentration der Nährsalze Nitrat und Phosphat nahm mit der Zeit ab. Das partikuläre C:N Verhältnis stieg nach dem völligen Verbrauch von Nitrat auf Werte  $>15$ . Der Chlorophyll  $\alpha$  Gehalt sowie die Abundanz der Diatomeen sank kontinuierlich, während die Häufigkeit von Bakterien und Flagellaten gegen Ende der Untersuchung zunahm.

Sowohl die Zunahme der numerischen als auch die Zunahme der Volumenkonzentration von TEP ist im Verlauf von Diatomeenblüten im Freiland beobachtet worden ((vgl. Studie 3), Passow et al., 1993, Passow et al., 1994, Mari & Kiorboe, 1996). Mari und Kiorboe (1996) fanden während einer Frühjahrsuntersuchung im Kattegat mit 0,3-9 ppm ähnliche Werte der TEP Volumenkonzentration wie diese Untersuchung.

Die Aggregation von *Skeletonema costatum* und verschiedenen Arten der Gattung *Chaetoceros* wurde sowohl in Freilanduntersuchungen als auch in Kulturexperimenten gezeigt (Alldredge & Gottschalk, 1989, Riebesell, 1991, Drapeau & Dam, 1993, Kiorboe & Hansen, 1993, Passow & Alldredge, 1994).

Die Übereinstimmung der in dieser Laborstudie gemessenen biologischen und chemischen Standard-Variablen mit Beobachtungen aus Freilanduntersuchungen ermutigt daher zu der Annahme, daß die gefundenen Ergebnisse auch im Freiland Gültigkeit haben.



Die während dieser Untersuchung gemessenen Werte der Partikelstickiness lagen zwischen 0 und 0,95. Damit wurden die beiden möglichen Extreme, keine Aggregation und nahezu 100% Koagulationseffizienz einer Phytoplanktonpopulation, innerhalb weniger Tage erreicht.

Im Verlauf der Diatomeenblüte stieg die Stickiness der Partikel deutlich an. Dieses Ergebnis scheint zunächst den Untersuchungen von Kiorboe et al. (1994), sowie von Dam & Drapeau (1995) zu widersprechen, die eine Abnahme der Stickiness im Verlauf von Diatomeenblüten gefunden hatten. Dam und Drapeau (1995) hatten während der Mesokosmosstudie SIGMA ebenfalls eine negative Korrelation von  $\alpha$  mit dem Chlorophyll  $a$  Gehalt sowie eine positive Korrelation mit der Chlorophyll  $a$ -gewichtsspezifischen TEP Konzentration gefunden. Im Gegensatz zu dieser Untersuchung nahm während des SIGMA Experimentes die Chlorophyll  $a$ -gewichtsspezifische TEP Konzentration mit der Zeit ab (Passow & Alldredge, 1995). Die Tatsache, daß eine Abnahme der TEP Konzentration im SIGMA Experiment zu einem im Vergleich zu dieser Studie vollkommen entgegengesetzten Trend in der zeitlichen Entwicklung der Stickiness führte, unterstreicht die Bedeutung von TEP für die Koagulation von Phytoplanktonblüten. In der Untersuchung von Kiorboe et al. (1994) wurde die TEP Konzentration nicht gemessen, so daß kein direkter Vergleich möglich ist.

Die spektrale Auflösung von  $\alpha_1$  über den Größenbereich von Flagellaten bis zu Diatomeen zeigte, daß auch bei einer niedrigen Gesamtstickiness die Effizienz der Koagulation im Diatomeenbereich durchaus hoch sein kann. So lag bei einer Gesamt-Stickiness der Wasserprobe von 0,13 am 6. Tag der maximale Wert für  $\alpha_1$  im Diatomeenbereich -dominiert von *S. costatum*- bei 0,79. Zum Vergleich, Kiorboe und Hansen (1993) hatten bei einer *S. costatum* Kultur Stickiness-Werte von bis zu 0,98 gemessen. Daraus folgt, daß in einer natürlichen Wasserprobe einige Diatomeen miteinander und ohne die Notwendigkeit von TEP koagulieren können.

Dies steht nicht im Widerspruch zu dem Ergebnis, daß eine minimale TEP Konzentration für die Partikelkoagulation benötigt wird, wenn, wie in dieser Untersuchung und auch bei Dam & Drapeau (1995), die colorimetrisch bestimmte TEP

Konzentration gemeint ist. Bei vielen Diatomeen ist bekannt, daß exsudierte Polysaccharidverbindungen die Diatomeenschalen ganz oder teilweise umhüllen (Hoagland et al., 1993). Da die chemische Zusammensetzung dieser extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) vermutlich der Zusammensetzung der diskreten TEP gleicht (Waite et al., 1995), ist anzunehmen, daß EPS bei der colorimetrischen Methode mitgemessen werden. Die Absorption von Alcian Blau an die Zelloberfläche von einigen Diatomeen bestätigte diese Annahme. Nimmt man an, daß EPS und TEP aufgrund des gleichen Ursprungs, der Exsudation, chemisch nahezu identisch sind, kann davon ausgegangen werden, daß auch ihre Stickiness vergleichbar ist. Artspezifische Unterschiede in der Zusammensetzung der exsudierten Polysaccharide könnten jedoch sowohl die Stickiness der EPS auf der Diatomeenschale als auch die von TEP beeinflussen.

Für die Entwicklung der Koagulationseffizienz im Verlauf von Diatomeenblüte wird daher nicht nur das TEP : Biomasse Verhältnis, sondern auch die relative Häufigkeit von EPS produzierenden Diatomeen entscheidend sein.

Ein besonderer Unterschied zwischen der Aggregation von Diatomeen und der Aggregation, die auf TEP basiert, zeigte sich darin, daß bei hohem TEP : Chl  $\alpha$  Verhältnis die Koagulationseffizienz über einen breiteren Größenbereich hoch war. Dies läßt darauf schließen, daß TEP wesentlich unspezifischer koaguliert als Diatomeen. Da in einer natürlichen Wasserprobe gegen Ende von Blüten die numerische Bedeutung von nicht-Diatomeen Partikeln, z.B. Flagellaten, steigt, wird die Wahrscheinlichkeit der Aggregatbildung dann zunehmend von der TEP Konzentration abhängen.

Studie 3:

**Untersuchung zur Partikelverteilung  
und Aggregatbildung in der Kieler Bucht während der  
Frühjahrsblüte (1996)**

3.1. Einleitung

In der westlichen Ostsee wird die Frühjahrsblüte der Diatomeen nach dem Verbrauch der Nährsalze durch die Sedimentation der Zellen beendet (Smetacek, 1984, v. Bodungen & Zeitzschel, 1996). Analysen von Sinkstoffallen haben dabei ergeben, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit der Zellen zwischen 40 und 60 m/ Tag, z.T. sogar mehr als 70 m/ Tag betragen kann (v. Bodungen et al., 1981, Passow, 1991). Da die Sinkgeschwindigkeit einzelner Diatomeen bei etwa 1 m/ Tag liegt, können derart hohe Sedimentationsgeschwindigkeiten nur über die Bildung von Diatomeenaggregaten erklärt werden.

Die Untersuchung der Aggregatbildung in der Wassersäule „in situ“ ist aufgrund der Zerbrechlichkeit der Aggregate nur mit Hilfe von Tauchern oder anspruchsvollen Kamerasystemen durchzuführen. Shanks & Edmondson (1989) zeigten jedoch, daß die in einem Rolltank aus Wasserproben gebildeten Aggregate sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihrer Porosität den im Freiland, mit Hilfe von Tauchern, isolierten Aggregaten entsprachen.

Bei der Koagulation nimmt die Konzentration der kleineren, solitären Partikel ab, während die der größeren, aggregierten ansteigt. Die Steigung der Größenhäufigkeitsverteilung von Partikeln ist daher ein wichtiger Indikator für Aggregation (Li & Logan, 1995). Sie kann mit Hilfe automatischer Partikelzählgeräte, wie dem Coulter Counter, aus Wasserproben bestimmt werden und ermöglicht somit Rückschlüsse auf die Aggregatbildung *in situ*. Durch die Kopplung von Felduntersuchungen und Laborexperimenten sollte in dieser Untersuchung den folgenden Fragestellungen nachgegangen werden:

- 1.) Welche Partikel sind an der Aggregatbildung während der Frühjahrsblüte in der Kieler Bucht beteiligt?
- 2.) Können Änderungen in der Konzentration und Verteilung der Partikel *in situ*

mit Hilfe der Koagulationstheorie erklärt werden?

3.) Wie groß ist die Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten, die aus Feldproben gebildet wurden?

### 3.2. Material und Methoden

#### Untersuchungsgebiet und Probennahme

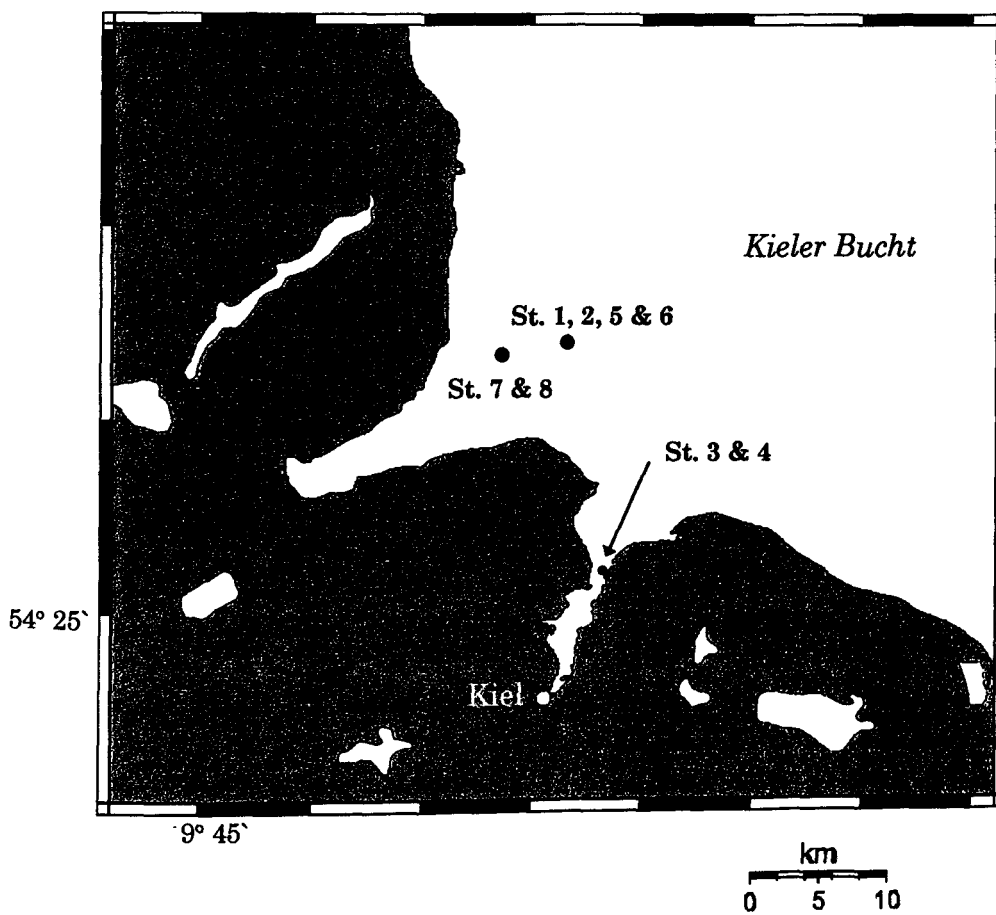


Abb. 25: Gebiet der westlichen Kieler Bucht mit gekennzeichneten Stationen der Probennahme im Frühjahr 1996.

In der Zeit vom 6.3.1996 bis 9.4.1996 wurden acht Ausfahrten in das Gebiet der westlichen Kieler Bucht durchgeführt (Abb. 25). Aufgrund starken Eisgangs war das Erreichen der ursprünglich geplanten Probennahme-Station vor Bocknis Eck

nicht bei jeder Ausfahrt möglich. Die Wahl der Ausweich-Stationen war im wesentlichen von der vorherrschenden Eislage abhängig (Tab. 8).

Tab. 8: Im Rahmen der Untersuchung beprobte Stationen und Tiefen.

Datum	6.3.	11.3.	14.3.	18.3.	22.3.	28.3.	2.4.	9.4.
Station	1	2	3	4	5	6	7	8
Gebiet	Eckernförder Bucht		Kieler Förde		Eckernförder Bucht		Boknis Eck	
beprobte Tiefen (m)	1, 2, 5,10, 15, 20		1, 2, 5,10, 15		1, 2, 5,10, 15, 20		1, 2, 5,10, 15, 20, 25	

Die Probennahme erfolgte mit Niskin Wasserschöpfern. Direkt nach der Probenahme wurden für die Bestimmung von POC, PON und Chl *a* jeweils 500 cm<sup>3</sup> Wasserprobe auf Glasfaserfilter (GF/F) und für die Bestimmung von PSi 250 cm<sup>3</sup> auf Polysaccharidfilter filtriert und bis zur Analyse bei -21°C tiefgefroren. Für die Aggregationsexperimente wurden bei jeder Ausfahrt 15 dm<sup>3</sup> Wasserprobe aus 2 m Tiefe in PE Kanister abgefüllt und bis zur Inkubation im Anschluß an die Ausfahrt im Dunklen an Deck aufbewahrt. Aufgrund der geringen Lufttemperaturen (<0°C) war eine besondere Kühlung der Proben nicht notwendig.

Für die Bestimmung und Zählung von Phytoplankton wurden jeweils 250 cm<sup>3</sup> Wasserprobe mit 10 cm<sup>3</sup> Lugol'scher Lösung versetzt. Die Messung der hydrographischen Variablen Druck, Salinität und Temperatur erfolgte am 6.3. mit einer Multi-sonde vom Typ ME OTS, sowie ab dem 11.3. mit einer CTD. Die Berechnung der Dichte des Seewassers ( $\rho_d$ ) erfolgte aus den hydrographischen Daten nach den UNESCO Gleichungen (1981).

Die ursprünglich geplante Verankerung von Sinkstoffallen konnte aufgrund der unsicheren Eislage nur am 6.3. und 22.3. in der Eckernförde Bucht und nur für jeweils ca. 5 Stunden durchgeführt werden. Die Falle befand sich im verankerten Zu-

stand in ca. 17m Wassertiefe. Vor dem Ausbringen wurden die Fallengläser mit filtriertem Seewasser (GF/F) gefüllt. Die Falle selbst wurde mit Seewasser über eine 20  $\mu\text{m}$  Gaze gefüllt.

### Chemische und biologische Variablen

Sowohl die an den Feldproben als auch die an den Proben der Laborexperimente durchgeführten Analysen anorganischer Nährstoffe ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ) und biologischer Biomassegrößen (Chl  $\alpha$ , P*S*i, POC, PON) entsprachen den Standardverfahren (s. Kap. I. 3.). Die Messung der Nährsalze  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{SiO}_4$ , sowie die Messung der Konzentration und Größenhäufigkeitsverteilung solider Partikel  $4\mu\text{m} < \text{ESD} < 60\mu\text{m}$  im Coulter Counter (s. Kap. I. 2.1.) erfolgte ca. 1-3 Stunden nach jeder Ausfahrt. Für die colorimetrische Bestimmung von TEP wurden 80-150  $\text{cm}^3$  Probe innerhalb von 1-4 Stunden nach der Probennahme filtriert und bis zur Messung bei  $-21^\circ\text{C}$  eingefroren. Die Zählung und Artenbestimmung des Phytoplanktons erfolgte an fixierten Proben nach dem Utermöhl Verfahren (Utermöhl, 1958) bei 400-facher Vergrößerung.

### Experimente

#### Aggregatbildung im Rolltank

Zur Untersuchung der Aggregatbildung im Rolltank (s. Kap. I. 4.1.) wurden direkt im Anschluß an die Ausfahrten 10  $\text{dm}^3$  Wasserprobe aus 2 m Tiefe in zwei Rolltanks inkubiert. Die Inkubation erfolgte über 48 Stunden bei einer Raumtemperatur von  $5^\circ\text{C}$ . Die Beleuchtung über Leuchtstoffröhren lieferte einen Quantenfluß von  $370 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Die Rotationsgeschwindigkeit der Tanks betrug  $0,5 \text{ min}^{-1}$ . Bei jeder Inkubation wurden 2,5  $\text{dm}^3$  Wasserprobe in einer Polyethylenflasche unter den gleichen Bedingungen von Licht und Temperatur als Kontrolle (WKO) eingesetzt. Die Videodokumentation der Aggregatbildung (s. Kap. I. 4.1.3) erfolgte stündlich bzw. 2-stündlich mit einer jeweiligen Aufnahmedauer von 5 min. Die di-

gitale Bildverarbeitung der Videoaufnahmen (s. Kap. I. 2.2.) erfolgte bei einer Auflösung von 0,015 mm<sup>2</sup> pro Pixel.

Nach Beendigung jedes Rolltankexperimentes wurden die Fraktionen Aggregate (AG), Umgebungswasser (SSW) und Wachstumskontrolle (WKO) beprobt (s. Kap. I. 4.1.2.) und auf folgende Parameter hin untersucht: TEP (colorimetrisch), POC, PON, Phytoplankton, Partikelkonzentration- und -verteilung.

Zur Mikroskopie des Phytoplanktons wurden 250 cm<sup>3</sup> je SSW und WKO Probe und ca. 10-20 cm<sup>3</sup> der AG-Fraktion, verdünnt mit 50 cm<sup>3</sup> 0,2 µm filtriertem Seewasser, in Braunglasflaschen abgefüllt und mit 10 cm<sup>3</sup> Lugolscher Lösung versetzt. Das Filtrationsvolumen für die POC/ PON Analyse betrug 2x 200 cm<sup>3</sup> je SSW und WKO Probe sowie 2x 10-20 cm<sup>3</sup> je AG Probe.

Die Porosität (p) der Aggregate wurde aus dem Verhältnis des soliden Volumens (SV) zum optischen Volumen (OV) bestimmt nach:

$$(48) \quad p = 1 - (SV/OV)$$

Zur Messung des optischen Volumens wurden 5 Aggregate pro Ansatz vorsichtig aus dem Rolltank isoliert und unter einem Binokular bei 20 facher Vergrößerung vermessen. Das solide Volumen des Aggregates wurde aus der Volumenkonzentration der soliden Einzelbestandteile errechnet (s. Kap. I. 2.5.3.). Zur Messung der Volumenkonzentration im Coulter Counter wurde jedes Aggregat in 60 cm<sup>3</sup> filtriertem Seewasser (0,2 µm Nucleopore Filter) suspendiert. Jede Messung wurde dreimal wiederholt.

Zur Quantifizierung des Volumenanteils des aggregierten Materials wurde ein Faktor (A) aus der Abnahme der soliden Volumenkonzentration (φ) im Umgebungswasser (SSW) berechnet nach:

I. bezogen auf das Partikelvolumen der Wasserprobe (WP) zum Zeitpunkt t<sub>0</sub>:

$$(49) \quad A_{WP} = [\phi_{(WP t_0)} - \phi_{(SSW t_{48})}] / \phi_{(WP t_0)}$$

II. bezogen auf das Partikelvolumen der Wachstumskontrolle (WKO) nach 48 Stunden:

$$(50) \quad A_{WKO} = [\phi_{(WKO \ t48)} - \phi_{(SSW \ t48)}] / \phi_{(WKO \ t48)}$$

Ein Wert für  $A_{(x)}$  von 1 bedeutet damit, daß sich das Partikelvolumen im Umgebungswasser um 100% gegenüber der Bezugsgröße reduziert hat. Negative Aggregationsfaktoren können z.B. durch Zellwachstum im Rolltank während der Inkubation zustandekommen oder durch Aggregation von Partikeln, die solitär unterhalb des Meßbereiches des Coulter Counters liegen.

### Messung der Partikelstickiness

Die Messung der Partikelstickiness (s. Kap. I. 4.2.2.) der Feldproben vom 6.3.-9.4.1996 erfolgte innerhalb von 24 Stunden nach Probennahme. Die Scherungsrate in der Couette-Kammer betrug jeweils  $4,25 \text{ s}^{-1}$ . Zur Messung der numerischen Konzentration und der Volumenkonzentration ( $\phi$ ) der soliden Partikel  $4\mu\text{m} < \text{ESD} < 60\mu\text{m}$  wurden jeweils nach 1, 15, 30, 45 und 60 Minuten Inkubationszeit ca.  $50 \text{ cm}^3$  Probe aus der Kammer entnommen und sofort im Coulter Counter gemessen

## 3.3. Ergebnisse

### Chemische und biologische Variablen

Bereits am 6.3.1996 deutete das Vertikalprofil der Silikat-, Nitrat- und Phosphatkonzentration die Aufnahme der Nährsalze in der oberen Wassersäule durch Phytoplankton an (Abb. 26).

Im Verlauf der Untersuchung nahm auf den Stationen außerhalb der Kieler Förde sowohl die Silikatkonzentration von  $7,9$  auf  $0,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$  als auch die Nitratkonzentration von  $2,3 \mu\text{mol dm}^{-3}$  auf  $0,3 \mu\text{mol dm}^{-3}$  deutlich ab. Die Phosphatkonzentration wurde von  $0,2 \mu\text{mol dm}^{-3}$  auf  $0,1 \mu\text{mol dm}^{-3}$  reduziert. Die Konzentration der Nährsalze auf den Stationen in der Kieler Förde am 14. und 18. 3. lag über den



Werten der äußeren Kieler Bucht und ist wahrscheinlich auf einen stärkeren Eintrag terrestrischer Abwässer im Fördebereich zurückzuführen.

Die minimalen Nährsalzkonzentrationen aller gemessenen Stationen und Tiefen lagen mit Werten von  $0,07 \mu\text{mol dm}^{-3}$  Phosphat,  $0,08 \mu\text{mol dm}^{-3}$  Nitrat und  $0,68 \mu\text{mol dm}^{-3}$  Silikat über den in früheren Untersuchungen für die Kieler Bucht am Ende der Frühlingsblüte gemessenen Werten (v. Bodungen, 1975).

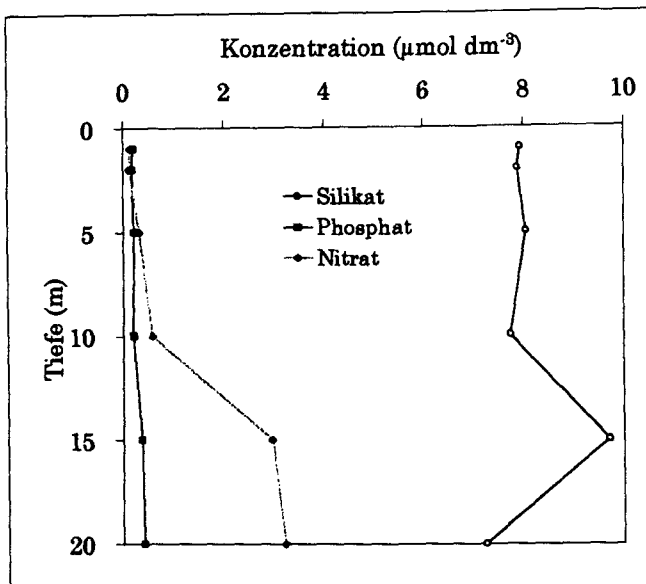
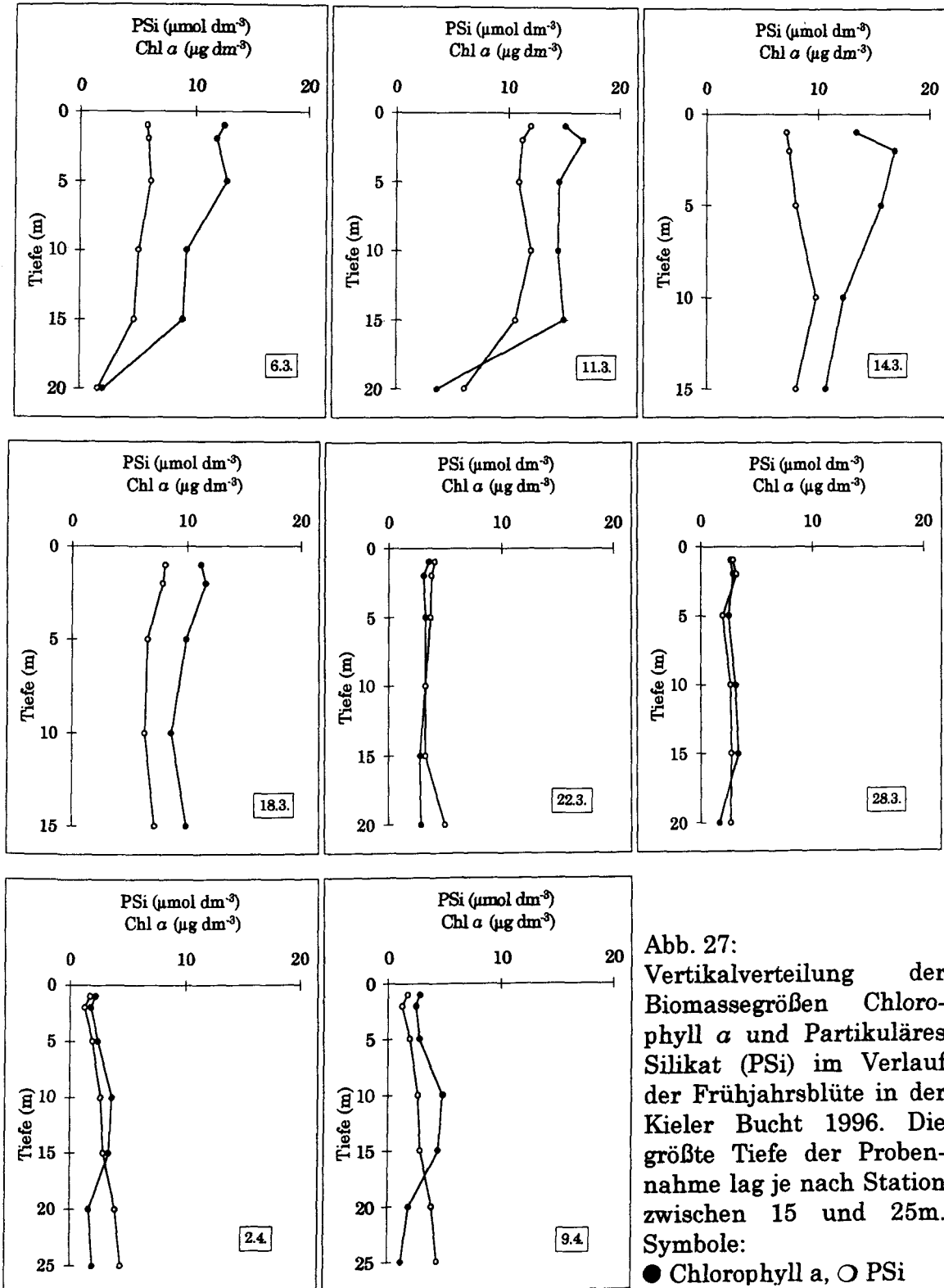


Abb. 26:  
Vertikalverteilung von Silikat, Phosphat und Nitrat zu Beginn der Untersuchung (6.3.1996) in der Kieler Bucht.

Das partikuläre Verhältnis von Kohlenstoff und Stickstoff entsprach mit Werten von C:N zwischen 5,5 und 6,6 (Mol:Mol) in etwa dem Redfield Verhältnisses von ca. 6,5 (Redfield et al., 1963). Damit kann davon ausgegangen werden, daß die Nährsalze über den gesamten Untersuchungszeitraum nicht aufgebraucht wurden.

Bereits am 6. 3. lag mit Werten von  $12,5 \mu\text{g}$  Chlorophyll  $\alpha$  pro Liter eine hohe Phytoplanktonbiomasse in der oberen Wassersäule der Kieler Bucht vor. Die Phytoplanktonpopulation wurde von Diatomeen dominiert. Der höchste Wert an partikulärem Silikat, als Indikator für Diatomeenabundanz, wurde am 11.3 auf der Station Boknis Eck mit  $12 \mu\text{mol dm}^{-3}$  gemessen. Auch auf den beiden darauffolgenden Stationen in der Kieler Förde lagen mit  $7-8 \mu\text{mol dm}^{-3}$  P<sub>Si</sub> typische Biomassekonzentrationen für Diatomeenblüten vor. Demgegenüber zeigten sowohl die P<sub>Si</sub> als auch die Chlorophyllkonzentrationen mit abnehmenden Werten von  $4 \mu\text{mol dm}^{-3}$

PSi und  $3 \mu\text{g dm}^{-3}$  Chl  $a$ , respektive, ab dem 22.3. das Ende der Blüte in der äußeren Kieler Bucht an (Abb. 27).



Der POC Gehalt in der Wassersäule (0-15 m) nahm im Verlauf der Blüte von  $738 \pm 13 \mu\text{g C dm}^{-3}$  (11.3.) auf  $323 \pm 19 \mu\text{g C dm}^{-3}$  (2.4.) ab.

Die Volumenkonzentration des soliden partikulären Materials erreichte am 14.3. in der Oberfläche (2 m) ein Maximum von 5,6 ppm und nahm kontinuierlich bis zu einem Wert von 1,6 ppm am 2.4. ab. In der Größenhäufigkeitsverteilung vom 6.3.-22.3. war, mit einem Peak der Partikelvolumenkonzentration im Bereich von 9-23  $\mu\text{m}$ , deutlich die Ausprägung der Diatomeenblüte in der oberen Wassersäule (2 m) zu erkennen (Abb. 28).

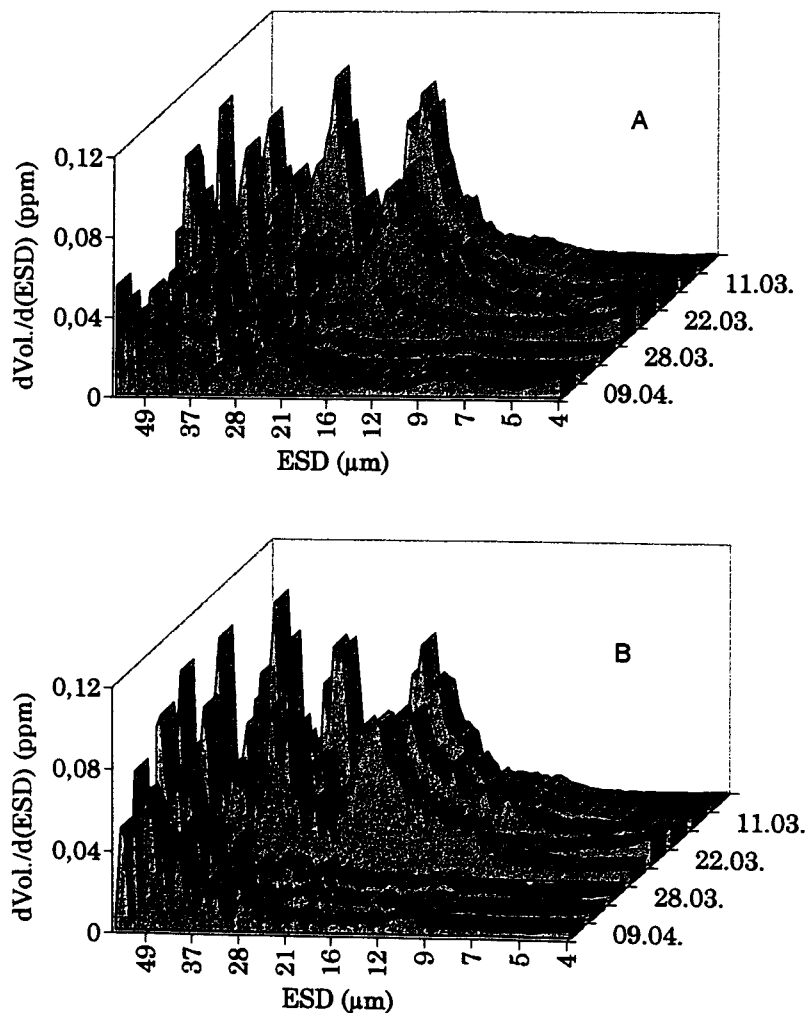


Abb. 28: Spektrale Verteilung der Volumenkonzentration des soliden, partikulären Materials während der Frühjahrsblüte (6.3.-9.4.96). A: Obere Wassersäule (2 m). B: Tiefenprobe (15m).

Die Volumenkonzentration der Partikel  $>40 \mu\text{m}$  nahm in der Oberfläche (2 m) im Laufe der Untersuchung stärker ab, als in 15 m Wassertiefe. Die Steigung der Grö-

Benhäufigkeitsverteilung war dementsprechend am 28.3, 2.4. und 9.4. in 15m flacher, als in 2m (Abb. 29). Da in dieser Zeit auch die Konzentration von Chlorophyll  $\alpha$  und P<sub>Si</sub> in 15m über der in 2m Wassertiefe lag und eine Zunahme besonders großer Phytoplanktonzellen nicht beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, daß die größeren Partikel in der unteren Wassersäule aus aggregiertem Phytoplankton bestanden.

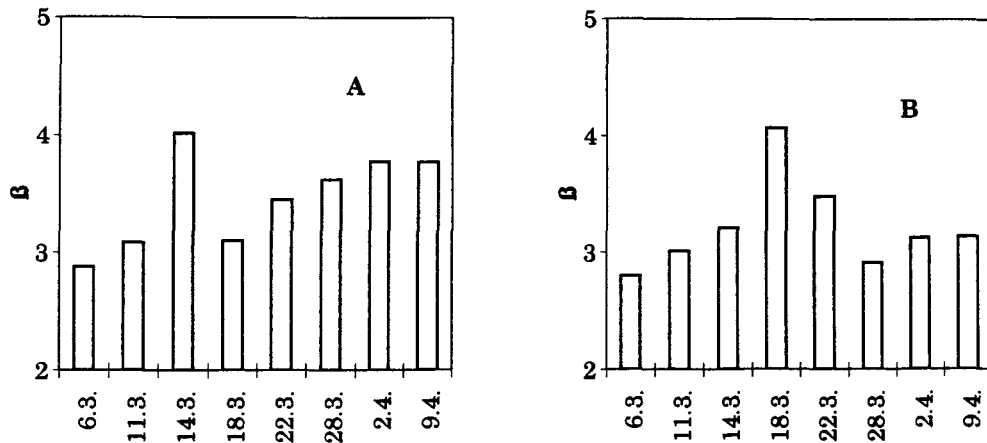


Abb. 29: Änderung der Steigung ( $\beta$ ) der Größenhäufigkeitsverteilung  $N=a(ESD)^{-\beta}$ , solider Partikel ( $4\text{ }\mu\text{m}$ - $60\text{ }\mu\text{m}$ ) im Verlauf der Frühjahrsblüte. A: in 2m Wassertiefe, B: in 15m Wassertiefe.

## Phytoplankton

Die Zusammensetzung der Diatomeenpopulation wurde vom 6.3.-2.4.1996 von der kettenbildenden Art *Detonula confervaceae* dominiert, die Zellkonzentrationen von bis zu  $5200\text{ Zellen cm}^{-3}$  erreichte (Abb. 30). *D. confervaceae* ist eine typische Diatomee der polaren und borealen Regionen (Smayda, 1969). Durbin (1978) zeigte, daß die Bildung von Dauersporen bei dieser Art durch besonders tiefe Temperaturen ( $0-5^{\circ}\text{C}$ ) und Nitratmangel induziert wird. Im Frühjahr 1996 wurden Dauersporen von *D. confervacea* ab dem 11.3. gefunden. Die maximale Konzentrationen von  $400\text{ Sporen cm}^{-3}$  wurde am 28.3. erreicht. Die Abundanzen der zentrischen Diatomeen *Skeletonema costatum*, *Chaetoceros* spp., *Thalassiosira* spp. sowie der pennaten Diato-

meen, hauptsächlich Arten der Gattung *Nitzschia* mit *N. closterium*, lagen um 1-2 Größenordnungen niedriger, als die Zellabundanz von *D. confervaceae*.

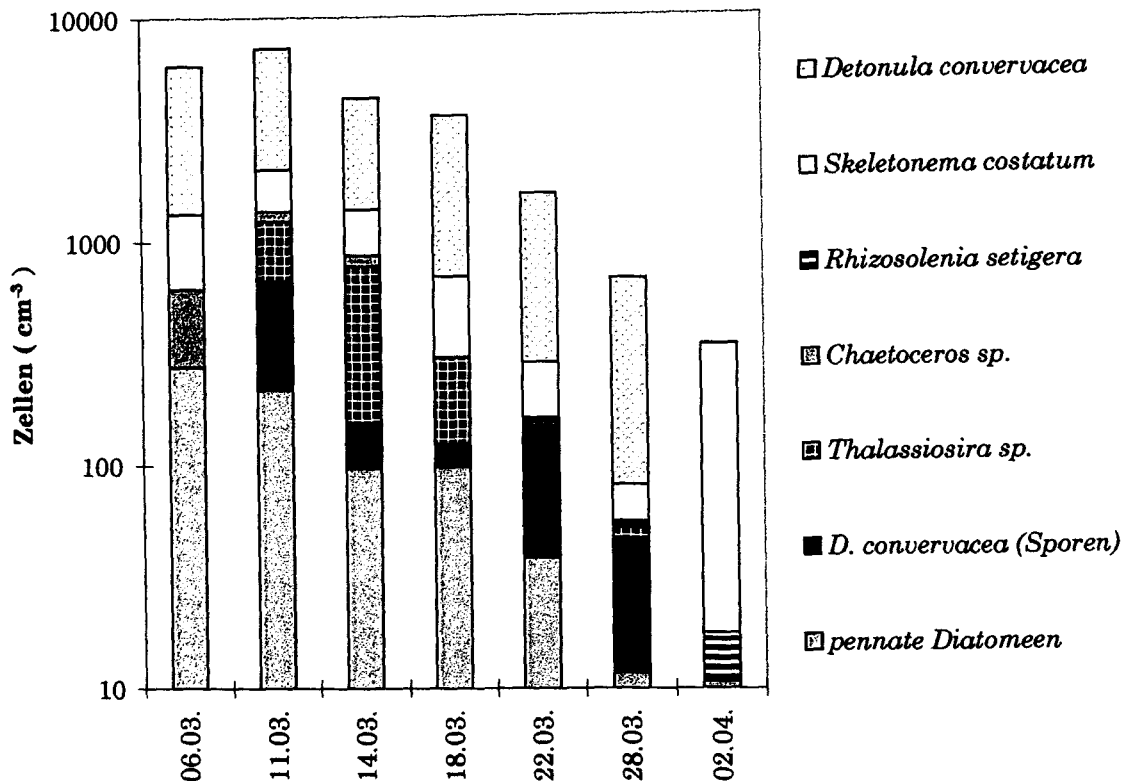


Abb. 30 : Zusammensetzung der Diatomeenpopulation in der oberen Wassersäule (1m) während der Frühjahrsblüte in der Kieler Bucht vom 6.3.-2.4.

Die relative Zusammensetzung der Diatomeenblüte in der oberen Wassersäule unterschied sich z.T. deutlich von der relativen Zusammensetzung der jeweiligen Tiefenprobe ( 15 m und 20 m resp.) (Abb. 31). Am 6.3, 11.3, und 2.4. war der Anteil pennater Diatomeen in den Tiefenproben bis zu 9-fach erhöht. Die blütenbildende Art *D. confervaceae* war in allen Tiefenproben unterrepräsentiert, hingegen wurden hier am 11.3, 14.3 und 22.3. Anreicherungsfaktoren >1 für *Detonula* Sporen beobachtet.

Auch in den Fallenproben vom 6.3. und 22.3. waren Unterschiede in der relativen Zusammensetzung der Diatomeenpopulationen im Vergleich zur oberen Wassersäule zu erkennen (Abb. 32). In beiden Verankerungen war der Anteil von *Thalassiosira* Arten erhöht, obwohl an den gleichen Tagen keine dementsprechende Anreicherung in den Tiefenproben gefunden wurde.

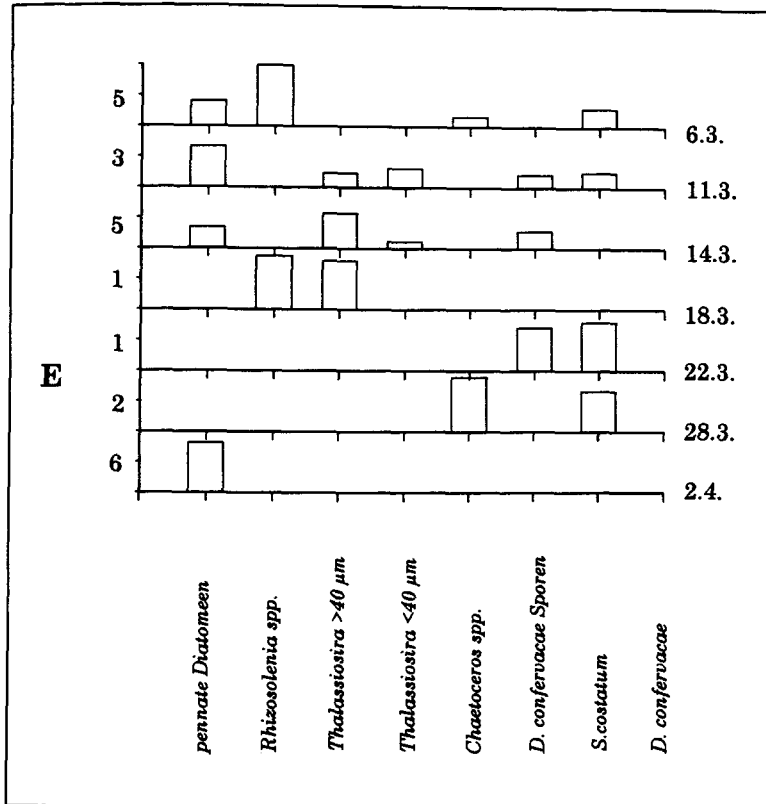


Abb. 31:

Artenanreicherung im Tiefenwasser (20 m; am 14.3. und 18.3. 15m) relativ zur oberen Wassersäule (1m). Dargestellt sind Arten mit einem Anreicherungsfaktor  $E > 1$ . Die y-Achse wurde den Höchstwerten entsprechend skaliert.

Der Anteil der pennaten Diatomeen in den Fallen war am 6.3. wie auch in der Tiefenprobe deutlich erhöht am 22.3. ca. zweimal so hoch wie in der oberen Wassersäule. Auch in den Fallen war an beiden Tagen die blütenbildende Art *D. confervacea* unterrepräsentiert. Ebenfalls in Übereinstimmung mit den Zählungen der Tiefenprobe war der Anteil der Sporen von *D. confervacea* am 22.3 in der Falle relativ größer als in der Oberflächenprobe.

### Transparente exopolymere Partikel (TEP)

Die Verteilung transparenter exopolymerer Partikel (TEP) wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von M. Kraus gemessen (M. Kraus, 1997). Die TEP Konzentration in der oberen Wassersäule (0-5m) nahm im Verlauf der Blüte von maximal 809 µg Xanthan Equivalent  $\text{dm}^{-3}$  am 6.3. auf 350 µg Xanthan Equiv.  $\text{dm}^{-3}$  am 2.4. ab.

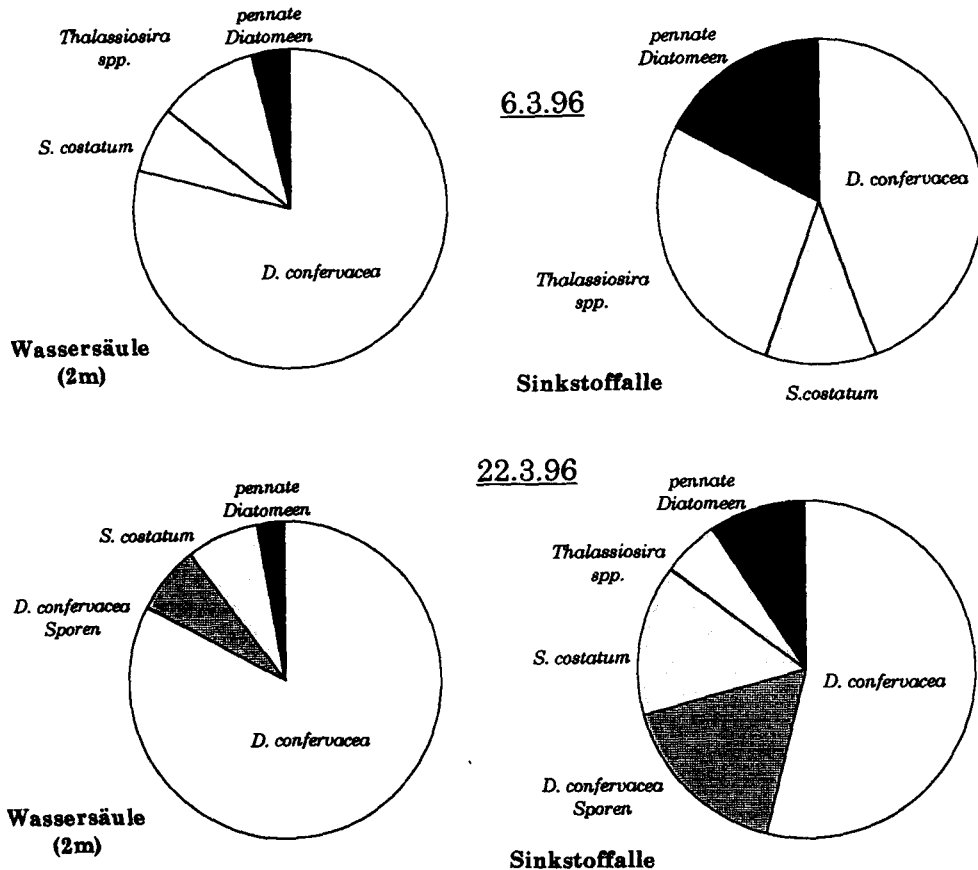


Abb. 32: Relative Zusammensetzung der Phytoplanktonpopulationen in der Wassersäule (2 m) und in den Sinkstofffallen am 6.3., obere Abbildungen, und am 22.3., untere Abbildungen.

Diese Werte liegen über den von Passow und Alldredge (1995) im Küstenbereich vor Kalifornien gemessenen Werten von  $141-297 \mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$ . Die zeitliche Entwicklung der TEP Konzentration in der Wassersäule folgte der zeitlichen Entwicklung der Diatomeenabundanz (Abb. 33).

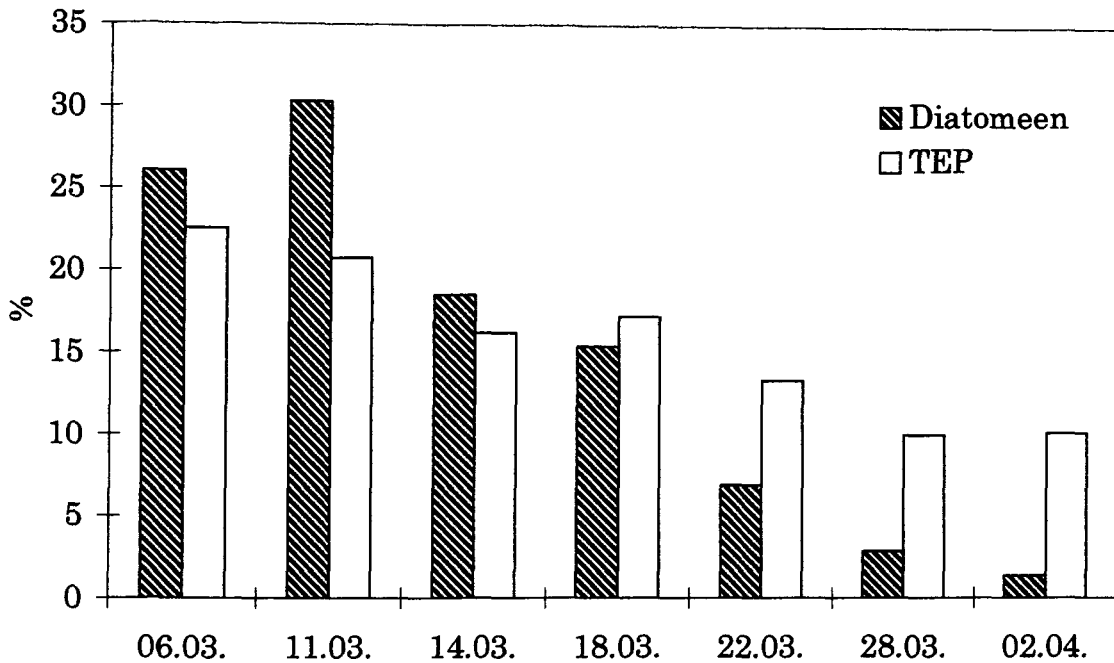


Abb. 33: Relative Verteilung der Diatomeenabundanz und der TEP Konzentration in der oberen Wassersäule (2m) der Kieler Bucht, in der Zeit von 6.3-9.4.. TEP Daten von M. Kraus, 1997.

Die Zunahme der TEP Konzentration mit der Konzentration des partikulären Silikats (Abb. 34A) sowie mit der Chlorophyll  $a$  Konzentration (Abb. 34B) entsprach einer Potenzfunktion. Die Steigung der Funktion  $TEP = a (chl\ a)^b$  lieferte mit  $b=0,33 \pm 0,036$  ein ähnliches Ergebniss wie bei Passow & Alldredge (1995), die für verschieden Proben vor St. Barbara  $b=0,39$  ermittelt haben.

Das Verhältnis von TEP zu Chlorophyll  $a$  mit Chl  $a$  als Maß für die Gesamt-Phytoplanktonbiomasse nahm im Verlauf der Blüte zu, so daß am Ende der Blüte bei vergleichsweise niedrigen P*Si* Konzentrationen ein signifikant höheres TEP : Chl  $a$  Verhältnis vorlag als während der Blüte (Abb. 35).



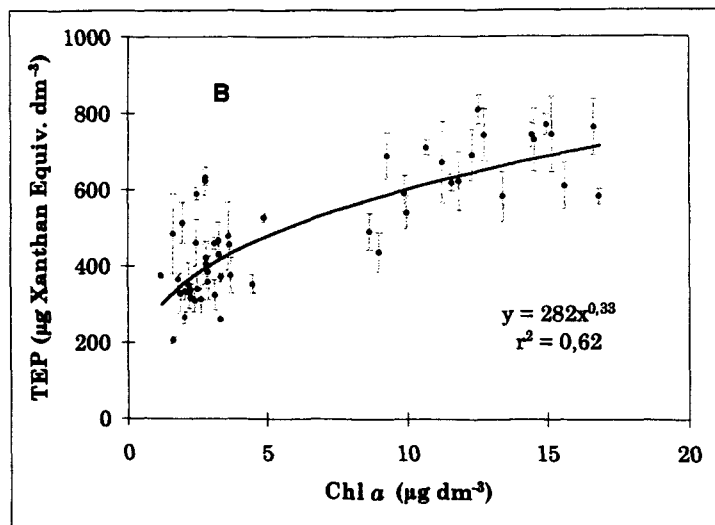
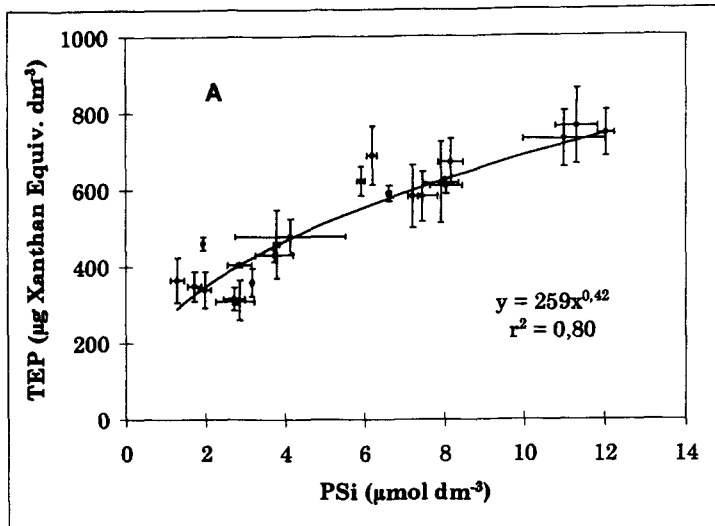


Abb. 34 A und B:  
TEP Konzentration als Funktion des partikulären Silikates in der oberen Wassersäule (0-15m) vom 6.3.-2.4. (A), und TEP Konzentration aller Tiefen und Stationen als Funktion der Chlorophyll  $\alpha$  Konzentration. (B). TEP Daten von M. Kraus, 1997.

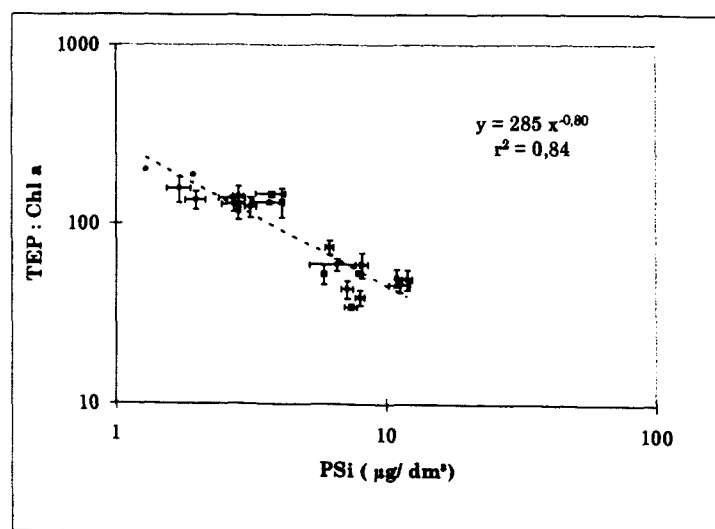


Abb. 35:  
Abnahme des Verhältnisses TEP: Chlorophyll  $\alpha$  mit der PSi-Konzentration in der oberen Wassersäule (0-5m) im Verlauf der Diatomeenblüte in der Kieler Bucht (6.3.-2.4.). Anzahl der Messungen:  $n=22$ ,  $p<0,001$ . TEP Daten von M. Kraus, 1997.

## Aggregatbildung im Rolltank

### Größe und Form der Aggregate

Aufgrund technischer Probleme konnten am 6.3.1996 keine Videoaufnahmen von der Aggregatbildung im Rolltank erstellt werden. Die Auswertung der Videoaufnahmen vom 11.3.-9.4.1996 zeigte die Bildung makroskopischer Aggregate ( $>500\text{ }\mu\text{m}$ ) aus den Oberflächenproben (2 m) in der Zeit vom 11.3.-28.3.1996 (Abb. 36).

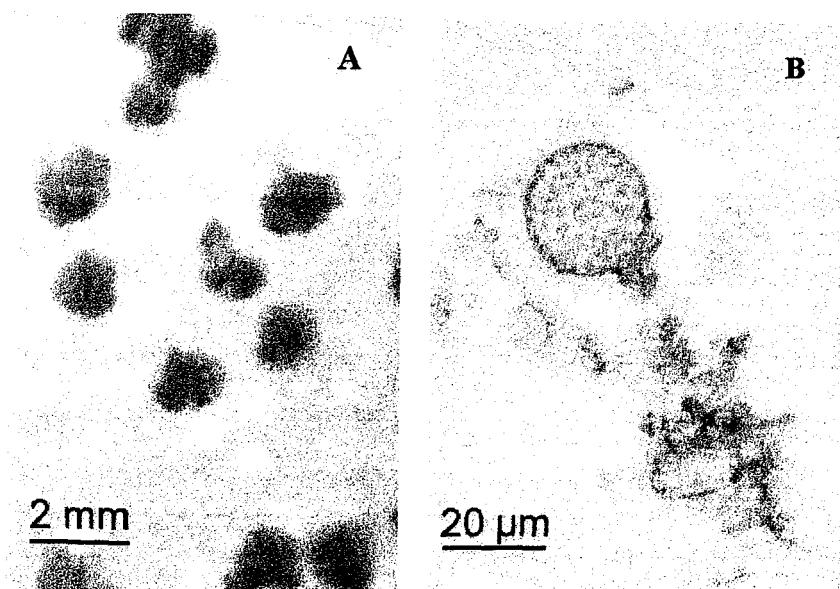
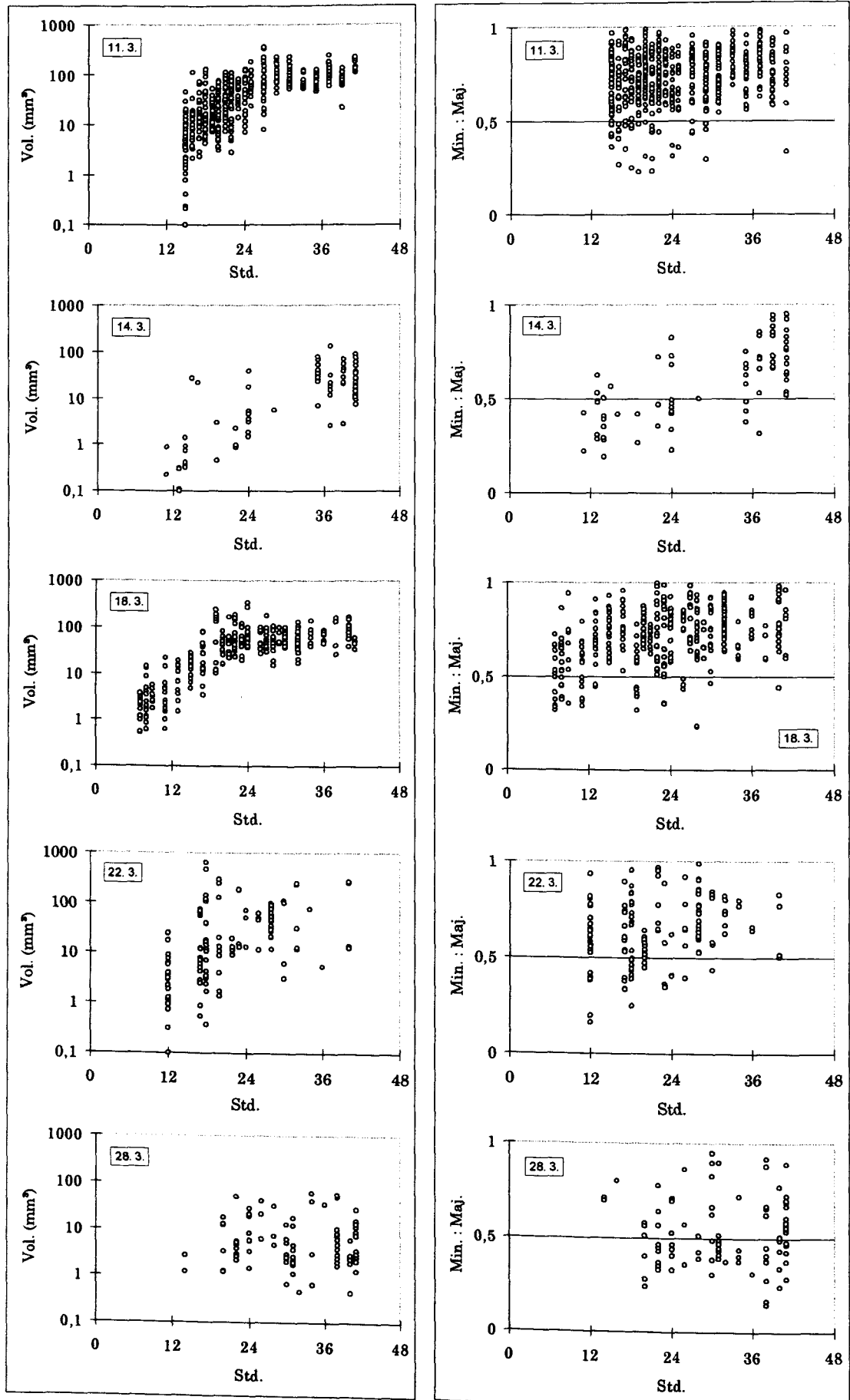


Abb. 36 : Digitalisierte Aufnahme von Makroaggregaten im Rolltank (A). Diatomeen und amorphes Material bildeten die Hauptbestandteile dieser Aggregate (B).

Die ersten sichtbaren Flocken erschienen bei allen Ansätzen nach ca. 12 Stunden, wurden dann immer größer und erreichten schließlich eine maximale Größe, die sich über die Zeit kaum änderte (Abb. 37). Das Einstellen einer „steady-state“ Größe von Aggregaten im Rolltank ist bekannt (Lick et al., 1993) und war besonders deutlich am 11.3. und 18.3. erkennbar. Die Größe der mit Hilfe der Bildverarbeitung erfaßten Aggregate lag zwischen 1,4 mm und 12 mm (Median = 2,8mm).

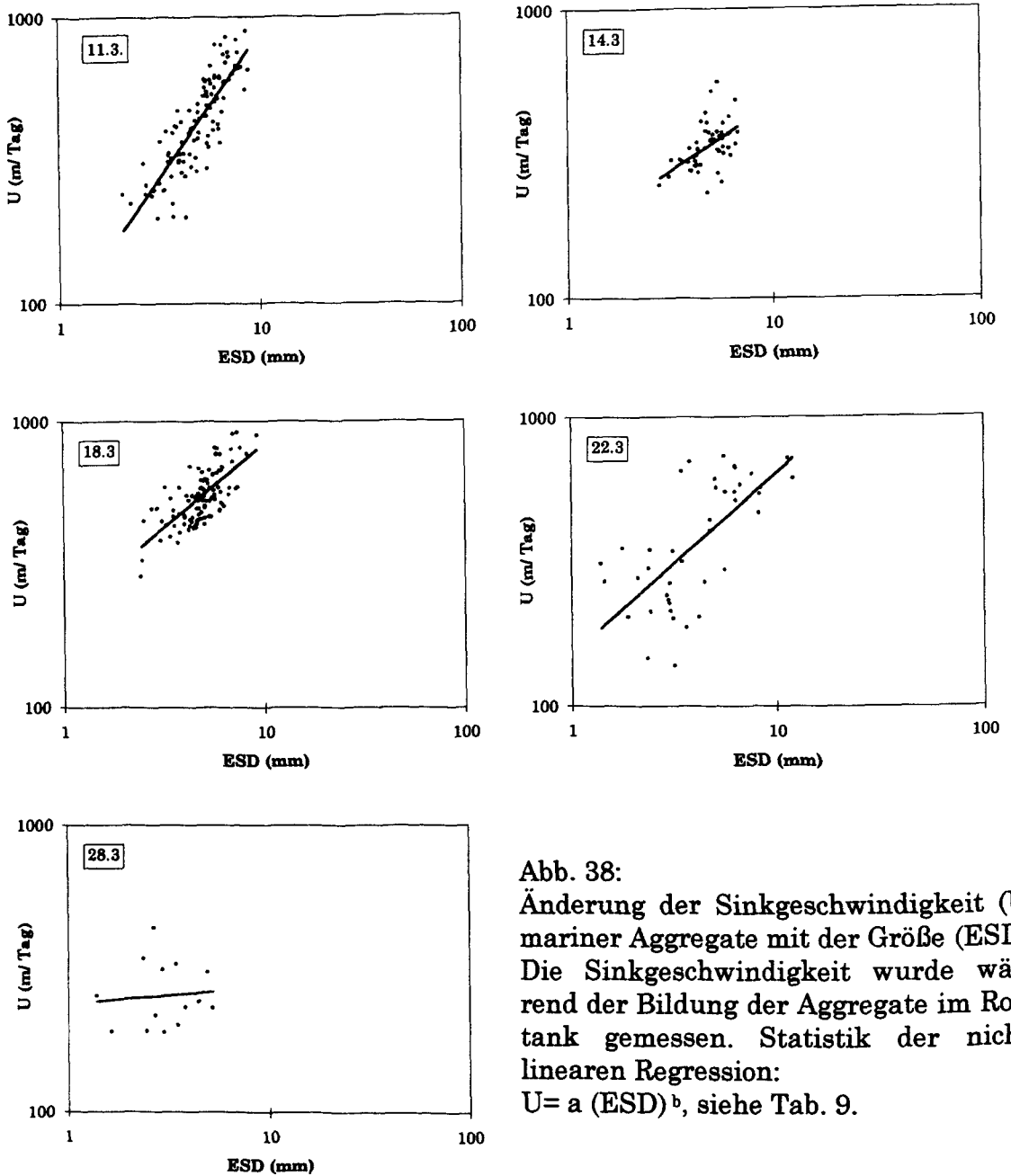
Nächste Seite: Abb. 37: Änderung der Aggregatgröße und Form während der Bildung im Rolltank. 6.3.: Keine Daten, 2.4. und 9.4. keine sichtbare Aggregatbildung.



Die Bildung von Aggregaten verlief am 11.3. und 18.3. recht ähnlich. Das mittlere Aggregatvolumen war mit 144  $\mu\text{l}$  und 95  $\mu\text{l}$  respektive vergleichbar groß. Die Form der meisten Aggregate war kugelförmig bis elliptisch mit einem Achsenverhältnis von Minor : Major  $>0,5$ . Im Vergleich dazu war die Anzahl der Aggregate am 14.3 und 22.3 geringer, wobei am 22.3. die Bildung weniger, sehr großer Aggregate mit einem Volumen von bis zu 640  $\mu\text{l}$  beobachtet wurde. Am 28.3. schließlich wurden nur noch wenige, kleinere Aggregate (max. 60  $\mu\text{l}$ ) gebildet, die in Größe und Form sehr variabel waren. Mehr als 50% aller Aggregate vom 28.3. zeigten mit einem Achsenverhältnis von Minor:Major  $<0,5$  die typische Stringer Form.

### Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten

Die Sinkgeschwindigkeit aller im Rolltank gebildeten Aggregate lag zwischen 135 und 1209 m/Tag (Median: 443 m/Tag) und variierte sowohl mit der Größe der Aggregate innerhalb eines Ansatzes als auch zwischen den Inkubationen (Abb. 38). Eine deutliche Zunahme der Sinkgeschwindigkeit mit der Größe war bei den Inkubationen am 11.3., 18.3. und 22.3. erkennbar, während am 14.3 und 28.3. die Sinkgeschwindigkeiten i.a. niedriger lagen und keine direkte Größenabhängigkeit erkennen ließen. Die Zunahme der Sinkgeschwindigkeit ( $U$ ) mit dem äquivalenten sphärischen Durchmesser (ESD) entsprach einer Potenzfunktion  $U = a(\text{ESD})^b$  mit Werten von  $b$  zwischen 0,46 und 1,04 (Tab. 9). Neben der Größe ist die „excess density“ ( $\Delta\rho$ ) von Aggregaten die bestimmende Variable der Sinkgeschwindigkeit (s. Kap. I. 1.2.2.). Die „excess density“ ist umgekehrt proportional zur Porosität ( $p$ ) der Aggregate. Ein Vergleich von  $p$ , berechnet aus den Messungen der soliden und optischen Aggregatvolumina und  $\Delta\rho$  abgeleitet aus der theoretischen Funktion der Sinkgeschwindigkeit (Tab. 10), zeigte übereinstimmend, daß die geringsten Werte für  $\Delta\rho$  und die höchsten Werte für  $p$  bei den Aggregate vom 22.3. und 28. 3. vorlagen, welches die geringere Sinkgeschwindigkeit dieser Aggregate bei vergleichbarer Größe erklärt. Die höchste mittlere „excess density“ wurde am 18.3. mit  $\Delta\rho = 0,005$  erreicht. In allen Inkubationen war eine Abnahme von  $\Delta\rho$  mit der Größe der Aggregate zu beobachten (Abb. 39).



Die Steigung der Funktion  $\Delta\rho = a (\text{Major})^b$  variierte zwischen  $b=1,10$  am 18.3. und  $b=1,64$  am 28.3.. Die Abnahme der „excess density“ mit der Länge der Aggregate war damit geringer, als die von Alldredge und Gottschalk (1988) an „marine snow“ mit heterogener Zusammensetzung ermittelte Steigung von  $b=1,6$ .

Tab. 9: Regressionsparameter für die Beziehung zwischen der Sinkgeschwindigkeit ( $U$  (m d<sup>-1</sup>)) von Aggregaten, die im Rolltank gebildet wurden, und dem äquivalenten sphärischen Durchmesser (ESD (mm)) mit:  $U = a$  (ESD)<sup>b</sup>, n. s. : nicht signifikant.

	11. 3.	14.3.	18.3.	22.3.	28.3.
<b>a</b>	83 ± 9,9	163 ± 24	208 ± 22	167 ± 28	252 ± 138 (n. s.)
<b>b</b>	1,04 ± 0,007	0,46 ± 0,087	0,62 ± 0,073	0,60 ± 0,11	0,03 ± 0,35 (n. s.)
<b>r<sup>2</sup></b>	0,70	0,24	0,30	0,51	0,002
<b>n</b>	107	56	116	43	14

Tab. 10: Porosität ( $p$ ) und „excess density“ ( $\Delta\rho$  [g cm<sup>-3</sup>]) von Aggregaten, gebildet aus Oberflächenproben der Kieler Bucht. Anzahl der zur Porositätsbestimmung gemessenen Aggregate:  $n=5$  je Rolltankinkubation; Anzahl der Messungen zur Berechnung von  $\Delta\rho$  aus der Sinkgeschwindigkeit s. Tab. 9. .

<b>Datum</b>	<b>p</b>	<b><math>\Delta\rho</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b><math>\Delta\rho</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>
	<b>Mittelwert</b>	<b>Min.-Max.</b>	<b>Median</b>
<b>6.3.</b>	0,9989 ± 5,8 x 10 <sup>-4</sup>	n.v.	n.v.
<b>11. 3.</b>	0,9977 ± 6,6 x 10 <sup>-4</sup>	1,8x10 <sup>-3</sup> - 6,8x10 <sup>-3</sup>	3,8 x 10 <sup>-3</sup>
<b>14.3.</b>	0,9995 ± 2,16 x 10 <sup>-4</sup>	9,3x10 <sup>-4</sup> - 6,3x10 <sup>-3</sup>	2,7 x 10 <sup>-3</sup>
<b>18.3.</b>	0,9972 ± 6,14 x 10 <sup>-4</sup>	7,8x10 <sup>-4</sup> - 1,9x10 <sup>-2</sup>	5,0 x 10 <sup>-3</sup>
<b>22.3.</b>	0,9989 ± 1,93 x 10 <sup>-4</sup>	4,1x10 <sup>-4</sup> - 1,9x10 <sup>-2</sup>	2,5 x 10 <sup>-3</sup>
<b>28.3.</b>	0,9999 ± 1,05 x 10 <sup>-4</sup>	4,1x10 <sup>-4</sup> - 1,9x10 <sup>-2</sup>	2,6 x 10 <sup>-3</sup>

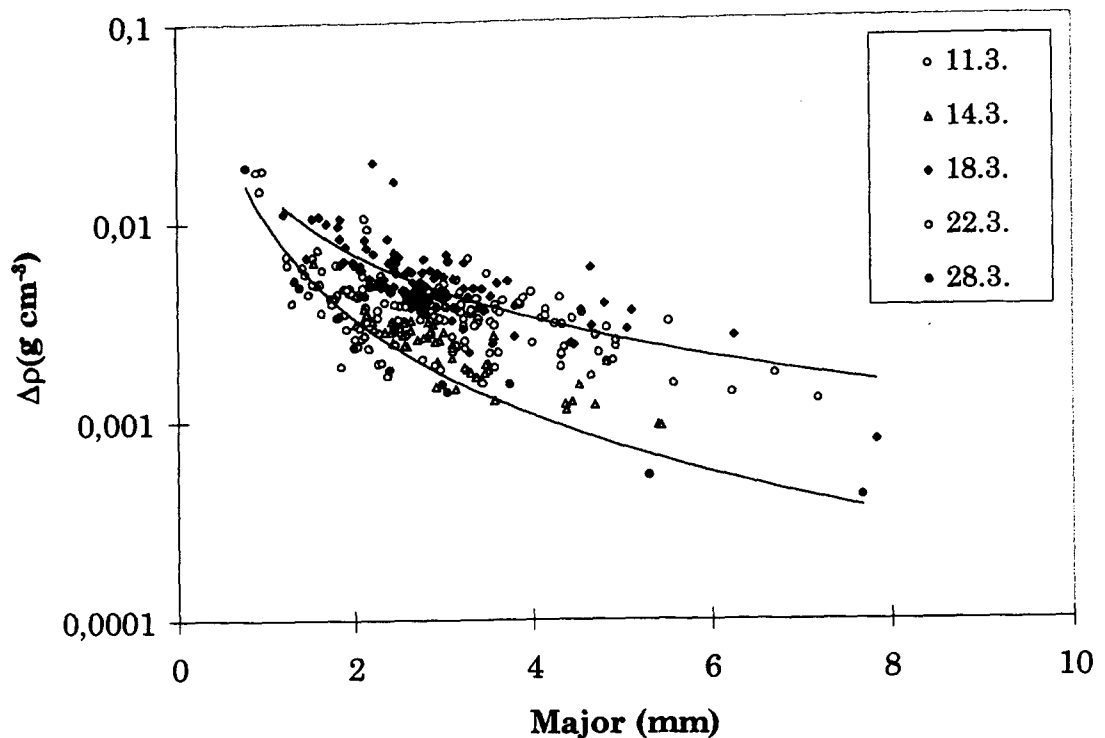


Abb. 39: Abnahme der „excess density“ ( $\Delta\rho$ ) mit der Länge (Major) von Aggregaten, die im Rolltank gebildet wurden. Die Steigung der Funktion  $\Delta\rho = a (\text{Major})^{-b}$  variierte zwischen  $b=1,10$  am 18.3. und  $b=1,64$  am 28.3..

#### Volumenanteile des aggregierten Materials

Die Bildung makroskopischer Aggregate im Rolltank spiegelte sich in der Abnahme der soliden Volumenkonzentration im Umgebungswasser (SSW) wider. Der Volumenanteil des aggregierten Materials ( $A_{WP}$ ) betrug bis zu 50% des Partikelvolumens der inkubierten Wasserprobe (Abb. 40A). Allgemein höhere Volumenanteile des aggregierten Materials ergaben sich, wenn die Volumenkonzentration im SSW mit der Volumenkonzentration in der Wachstumskontrolle (WKO) verglichen wurde (Abb. 40B). Eine Ausnahme zeigte sich am 2. April. An diesem Tag war nach 48 Std. die Volumenkonzentration solider Partikel sowohl in der Wachstumskontrolle als auch im SSW geringer als in der inkubierten Wasserprobe. Dies läßt darauf schließen, daß während dieser Inkubation entweder abbauende Prozesse oder Grazing das Zellwachstum überwogen. Mit Ausnahme vom 2. April kann jedoch davon

ausgegangen werden, daß erstens während der Rolltankinkubationen ein positives Nettowachstum des Phytoplanktons vorlag und zweitens die durch Wachstum produzierten Zellen in die Aggregatbildung miteinbezogen wurden.

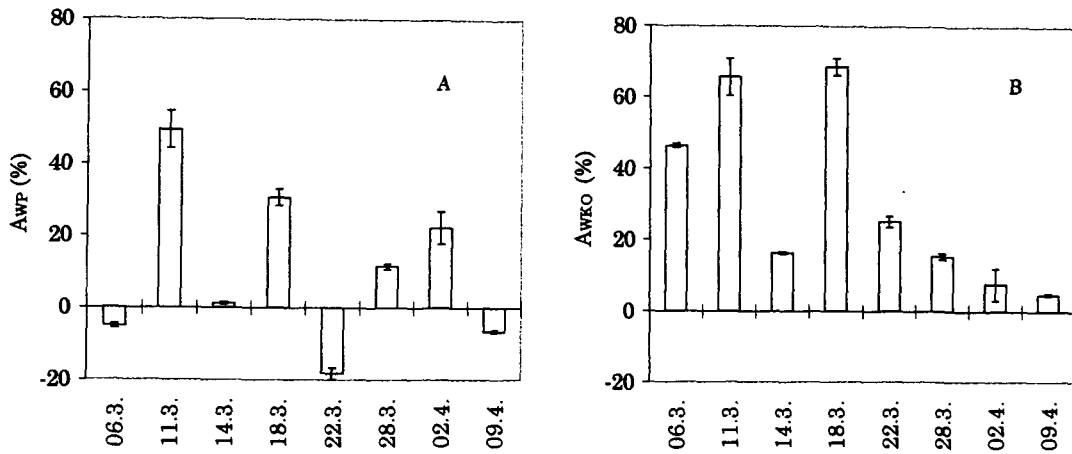


Abb. 40: Relative Volumenanteile des aggregierten Materials nach 48 Stunden Inkubation im Rolltank. A: bezogen auf die Volumenkonzentration solider Partikel in der Wasserprobe vor der Inkubation ( $A_{WP}$ ); B: bezogen auf die Volumenkonzentration solider Partikel in der Wachstumskontrolle ( $A_{WKO}$ ) nach 48 Stunden. Dargestellt sind die arithmetischen Mittelwerte aus drei Messungen, die Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung an.

Der Faktor  $A_{WKO}$  ist daher besser geeignet die quantitative Bildung von Aggregaten zu beschreiben als der Faktor  $A_{WP}$ .

Über die Zeit betrachtet, stieg der Anteil des aggregierten Materials im Verlauf der Blüte von 49% am 6.3. auf 69% am 18.3. an und fiel dann kontinuierlich bis auf einen Wert von 4,7% am 9.4. ab. Die Ausnahme war die Inkubation vom 14.3.. Wie bereits aus der Analyse der Videoaufnahmen zu erkennen war, wurden an diesem Tag nur wenige Aggregate gebildet.

Nach der Koagulationstheorie (s. Kap. I. 1.1.) ist die Aggregationsrate zum einen abhängig von der Häufigkeit der Kollisionen zwischen den Partikel, welche u.a. von der Volumenkonzentration der Partikel bestimmt wird, und zum anderen von der Wahrscheinlichkeit, daß zwei Partikel, die miteinander kollidieren, aneinander haften bleiben. Diese Koagulationseffizienz hängt im wesentlichen von der Stickiness der Partikel ab. Verschiedene Autoren gehen davon aus, daß TEP die Sticki-



ness einer Wasserprobe erhöhen (Alldredge et al., 1993, Passow et al., 1994, Logan et al., 1995).

Der Volumenanteil des aggregierten Materials ( $A_{wko}$ ) in den Rolltankinkubationen korrelierte sowohl mit der Volumenkonzentration der soliden Partikel (Abb. 41A) als auch mit der TEP Konzentration (Abb. 41B).

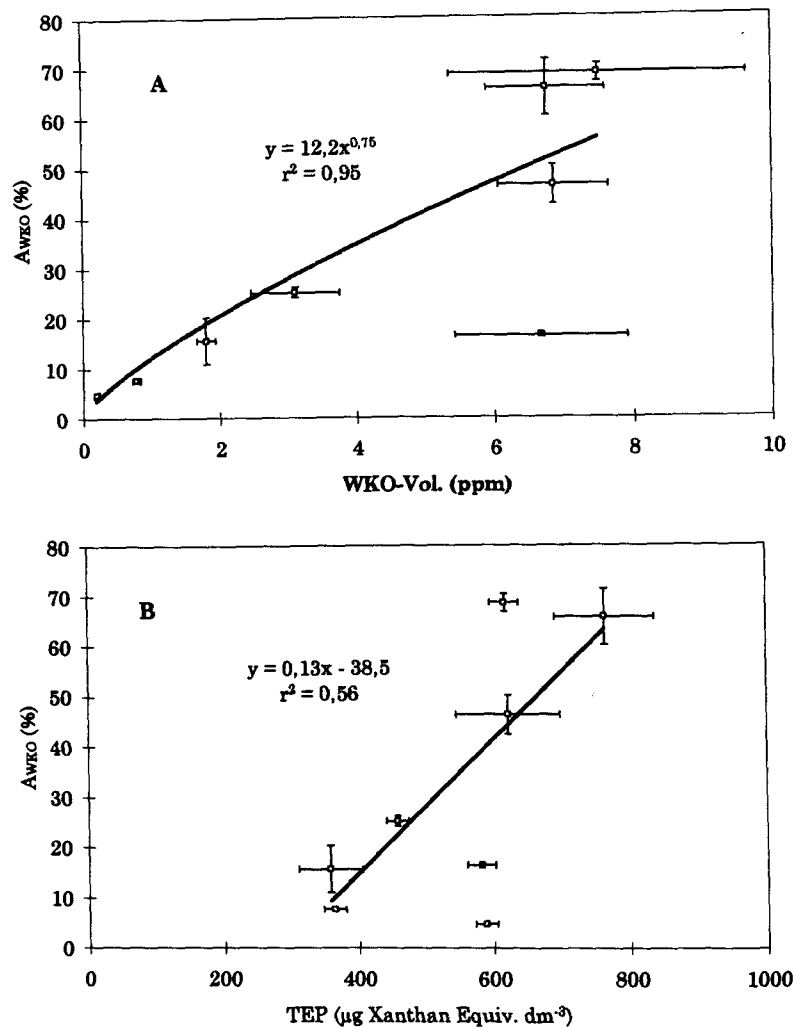


Abb. 41: Anstieg des Volumenanteils des aggregierten Materials mit der Volumenkonzentration der soliden Partikel in den Wachstumskontrollen nach 48 Std. (A) sowie mit der TEP Konzentration der Wasserprobe (B). Die Datenpunkte geben den arithmetischen Mittelwert der Messungen aus den Rolltankinkubationen vom 6.3.-9.4. an, die Fehlerbalken die einfache Standardabweichung der Meßwerte. Die Messungen vom 14.3. (gefüllter Kreis) wurden nicht in die Berechnungen der Korrelationskoeffizienten miteinbezogen.

Die Beziehungen zur soliden Volumenkonzentration waren jedoch deutlicher ausgeprägt ( $p < 0,001$ ) als die Beziehungen zur TEP Konzentration ( $p < 0,05$ ). Die Ausnahme bei beiden Beziehungen war wieder die Messung vom 14.3.. Sie wurde bei der Berechnung der Korrelationskoeffizienten nicht berücksichtigt.

### Biochemische und taxonomische Zusammensetzung der Aggregate

Die im Rolltank gebildeten Aggregate unterschieden sich in Ihrer Zusammensetzung sowohl bezüglich der Variablen POC, PON und TEP (Tab. 11) als auch bezüglich der Artenzusammensetzung des Phytoplanktons deutlich von der Zusammensetzung der Wasserprobe und der SSW Fraktion.

Während das molare POC : PON Verhältnis der Wasserprobe über den gesamten Untersuchungszeitraum mit Werten von 5,5 bis 8,1 nahe dem Redfield Verhältnis lag (Redfield et al., 1963), war der Kohlenstoffanteil in den Aggregaten deutlich erhöht. Mit Werten von 11-17 lag das molare POC : PON Verhältnis in der Aggregatfraktion in einem Größenbereich, der bereits bei *in situ* isoliertem „marine snow“ gemessen wurde (Alldredge, 1979). Aufgrund der geringen Menge konnten von der Aggregat-Fraktion vom 28.3. keine POC, PON Messungen durchgeführt werden.

Die absolute TEP Konzentration im SSW war am 11.3, 14.3 und 9.4 geringer als die Ausgangskonzentration der Wasserprobe, lag i.a. aber in deren Wertebereich. Die absolute TEP Konzentration in den Aggregaten war demgegenüber um einen Faktor von ca. 1000 erhöht, welches die Aggregation von TEP deutlich belegt. Das Verhältnis der TEP-Konzentration zur Volumenkonzentration der soliden Partikel war in den Aggregaten geringer, im SSW dagegen höher als in der Wasserprobe. Das höchste TEP: sol. Vol. Verhältnis wurde mit einem Wert von  $199 \mu\text{g } \mu\text{l}^{-1}$  in den Aggregaten am 28.3. gemessen.

Tab. 11: Vergleich der partikulären C:N Verhältnisse, der absoluten TEP Konzentrationen und der Verhältnisse von TEP zum soliden Partikelvolumen (sol. Vol.) in den Fraktionen Wasserprobe (WP), Umgebungswasser der Aggregate nach der Aggregation (SSW) und Aggregate (AG). Standardabweichungen des Verhältnisses TEP: sol. Vol. lagen im Größenbereich von  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  und sind nicht angegeben. Abk.: n.v.: Wert nicht vorhanden, n. a.: nicht aggregiert.

Datum	C:N (Mol : Mol)			TEP ( $\mu\text{g}$ Xant. Equiv. $\text{dm}^{-3}$ )			TEP : sol. Vol. ( $\mu\text{g} : \mu\text{l}$ )		
	WP	SSW	AG	WP	SSW	AG	WP	SSW	AG
06.3.	5,5 $\pm 0,03$	16 $\pm 1,3$	17 $\pm 4,5$	622 $\pm 76$	917 $\pm 92$	$1,2 \times 10^5$ $\pm 8,0 \times 10^4$	178	249	106
11.3.	7,8 $\pm 0,04$	13 $\pm 1,0$	17 $\pm 0,94$	764 $\pm 73$	465 $\pm 26$	$1,8 \times 10^5$ $\pm 8,7 \times 10^4$	167	201	80
14.3.	6,6 $\pm 0,25$	11 $\pm 0,39$	11 $\pm 0,77$	582 $\pm 20$	465 $\pm 26$	$0,38 \times 10^5$ $\pm 1,0 \times 10^4$	103	105	79
18.3.	6,0 $\pm 0,26$	8,3 $\pm 1,02$	12 $\pm 0,54$	618 $\pm 21$	705 $\pm 89$	$2,7 \times 10^5$ $\pm 9,0 \times 10^4$	182	300	98
22.3.	7,3 $\pm 0,30$	7,7 $\pm 0,20$	13 $\pm 0,51$	459 $\pm 17$	401 $\pm 55$	$0,09 \times 10^5$ $\pm 0,68 \times 10^4$	233	173	112
28.3.	6,7 $\pm 0,11$	6,9 $\pm 0,14$	n.v.	358 $\pm 47$	345 $\pm 9$	$0,05 \times 10^5$ $\pm 0,12 \times 10^4$	209	227	199
02.4.	8,3 $\pm 1,6$	7,0 $\pm 0,3$	n. a.	364 $\pm 17$	355 $\pm 55$	n.a.	359	504	n.a.
09.4.	8,1	7,8	n. a.	588 $\pm 16$	379 $\pm 55$	n.a.	370	224	n.a.

Ein Vergleich der relativen Zusammensetzung der Phytoplanktonpopulationen in den Aggregatfraktionen mit den Abundanzen der Arten im nicht aggregierten SSW

(Abb. 42), zeigt zunächst, daß die differentielle Aggregation von Diatomeenarten im Verlauf der Untersuchung abnahm. Waren vom 6.3 bis 14.3 noch vier Arten selektiv in den Aggregaten angereichert, so waren am 18.3 noch drei und am 22.3 nur zwei Arten mit höheren Abundanzen im Aggregat vertreten. Am 28.3 schließlich unterschied sich die Artenzusammensetzung im Aggregat kaum mehr von der im nicht aggregierten Umgebungswasser. Die Arten mit erhöhten Abundanzen in den Aggregatfraktionen waren die Sporen der blütenbildenden Art *D. confervacea*, die Zellen von *Thalassiosira* spp. und pennate Diatomeen, hauptsächlich der Gattung *Nitzschia*. Mit Werten von 6,0-6,5 erreichten die Zellen  $>40\ \mu\text{m}$  der Gattung *Thalassiosira* am 14.3. und 11.3. respektive die höchsten Anreicherungsfaktoren. Auffällig war die Bildung von *D. confervacea* Sporen während der Inkubation am 6.3., da in der Feldprobe noch keine Sporenbildung erkennbar war.

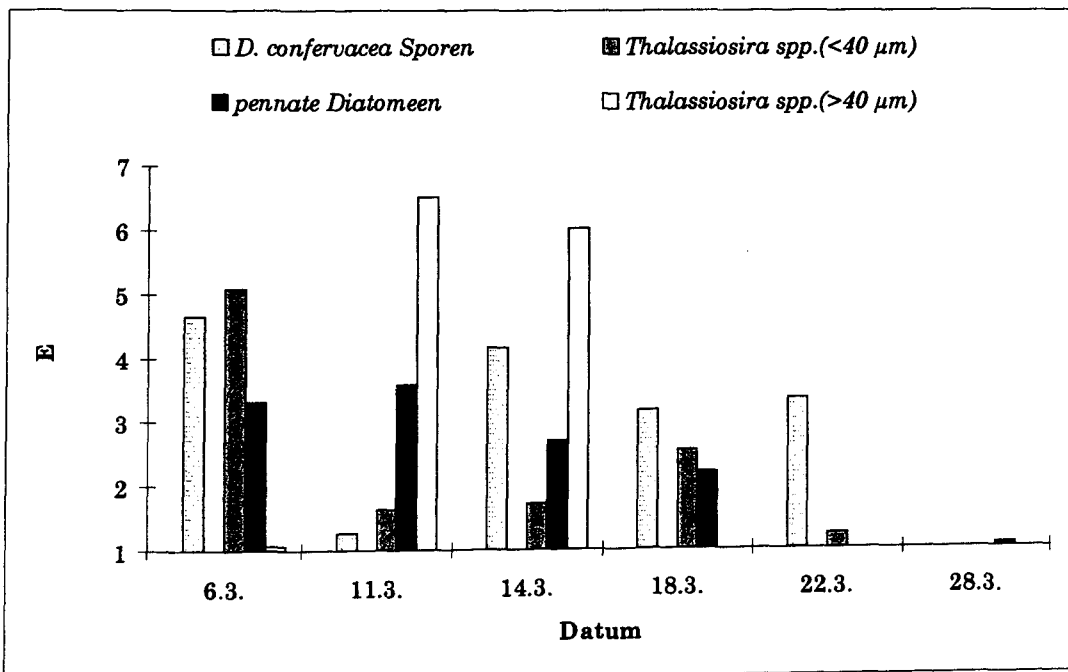


Abb. 42: Differentielle Anreicherung einzelner Phytoplanktonarten in der Aggregatfraktion gegenüber dem nicht aggregiertem Umgebungswasser (SSW). Die Aggregate wurden jeweils nach 48 Stunden der Inkubation aus den Rolltanks isoliert. Man beachte, daß die blütenbildende Art *Detonula confervacea* an keinem Versuchstag selektiv in den Aggregatfraktionen angereichert war.

Die blütenbildende Art *D. confervacea* war in keiner Inkubation in der Aggregatfraktion angereichert. Dieses Ergebnis stimmte mit den Ergebnissen den taxonomi-

schen Zusammensetzung in den Tiefenproben und in den Fallenproben vom 6.3. und 22.3. überein, in denen ebenfalls *D. confervacea* unterrepräsentiert war.

### Partikelstickiness

Bei der Aggregation koagulieren einzelne Partikel miteinander zu größeren Aggregaten und die Gesamtkonzentration der Partikel nimmt ab. Bezogen auf die Größenhäufigkeitsverteilung in einer Wasserprobe bedeutet dies, daß die Anzahl der Partikel in den kleineren Größenklassen abnimmt, während die in den Größeren ansteigt. Somit ist die Steigung ( $d(\ln C_{l(t)})/d(t)$ ) im unteren Größenbereich negativ (vgl. Kap. I. 4.2.2.). Ab einer bestimmten Größenklasse ( $x$ ) entspricht die Abnahme der Partikelkonzentration durch Aggregation der Zunahme durch Neubildung und ( $d(\ln C_l(t))/dt$ ) geht gegen null. Für alle Summen der Klassen  $>x$  wird die Steigung positiv, da die Anzahl der Partikel-Neubildungen die der Verluste überwiegt (Abb. 43). Unter der Annahme, daß nicht alle Partikel mit der gleichen Effizienz koagulieren, erfolgte die Berechnung der Stickiness ( $\alpha_l$ ) spektral aufgelöst.

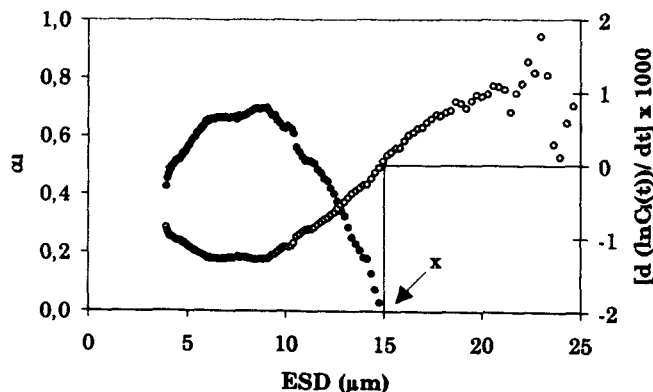


Abb. 43:  
Änderung der Steigung  
( $d(\ln C_l(t))/dt$ ) und der Partikel-  
stickiness ( $\alpha_l$ ) mit der unteren  
Grenze des Größenintervalls.  
Probe vom 11.3.1996 aus 2m  
Wassertiefe. Symbole: ●  $\alpha_l$ , ○  
„Steigung“

Zum Vergleich der Koagulationseffizienz der Partikel in den Feldproben vom 6.3.-9.4.1996 ist die Stickiness aller Partikel  $> 4\mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{4\mu\text{m}}$ ) und die Stickiness von Partikeln ab dem Größenbereich von Diatomeen ( $\alpha_{6,4\mu\text{m}}$ ) in Tabelle 12 angegeben. Die absoluten Werte der Stickiness könnten allerdings überschätzt worden sein. Da

die Ergebnisse von Studie 2, die 1997 durchgeführt wurde, zum Zeitpunkt dieser Untersuchung noch nicht vorlagen, wurde die TEP Volümenkonzentration in die Berechnung von  $\alpha$  nicht miteinbezogen.

Die Aggregation von Partikeln in der Couette-Kammer konnte zwischen dem 6.3. und 22.3. gemessen werden. Dabei lagen in allen Messungen die Werte für  $\alpha_{6,4\mu\text{m}}$  über den Werten von  $\alpha_{4,0\mu\text{m}}$ , folgten jedoch direkt proportional dem gleichen Trend (Abb. 44A). Die geringste Koagulationseffizienz wurden am 14.3. gemessen; nur 13-14% aller Partikel, die miteinander in Kontakt kamen, blieben aneinander haften. Die höchste Stickiness ergab sich mit einem Wert von 0,73 für die Fraktion  $>6,5\mu\text{m}$  am 22.3..

Tab. 12: Stickiness aller Partikel  $> 4\mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{4,0\mu\text{m}}$ ) und Stickiness aller Partikel  $>6,4\mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{6,4\mu\text{m}}$ ) der Feldproben aus der Kieler Bucht (2m Wassertiefe) in der Zeit vom 6.3.- 9.4..  $r^2$  gibt den Korrelationskoeffizient der Steigung ( $d(\ln C_1(t))/dt$ ) an. n. n.: nicht nachweisbar.

Datum	$\alpha_{4,0\mu\text{m}}$	$r^2$	$\alpha_{6,4\mu\text{m}}$	$r^2$
6. 3.	0,37±0,077	-0,76	0,40±0,0071	-0,79
11. 3.	0,45±0,022	-0,99	0,66±0,0043	-0,86
14. 3.	0,13±0,015	-0,92	0,14±0,0070	-0,62
18. 3.	0,30±0,019	-0,89	0,43±0,0063	-0,76
22. 3.	0,42±0,016	-0,84	0,73±0,027	-0,98
28. 3.	n. n.		n. n.	
2. 4.	n. n.		n. n.	
9. 4.	n. n.		n. n.	

Insgesamt zeigten die Messungen vom 6.3.-22.3. einen Anstieg der Stickiness mit dem Verhältnis TEP : sol. Vol. (Abb. 44B). Dieses Ergebnis stimmt, mit den Messungen von Dam & Drapeau (1995) sowie mit den Messungen aus Studie 2 überein, bei den ebenfalls ein Anstieg der Stickiness mit der Biomasse bezogenen TEP Konzentration (TEP : Chl  $\alpha$ ) gefunden wurde.

Am 28.3., 2.4. und 9.4 konnte keine signifikante Koagulation in der Couette Kammer gemessen werden.

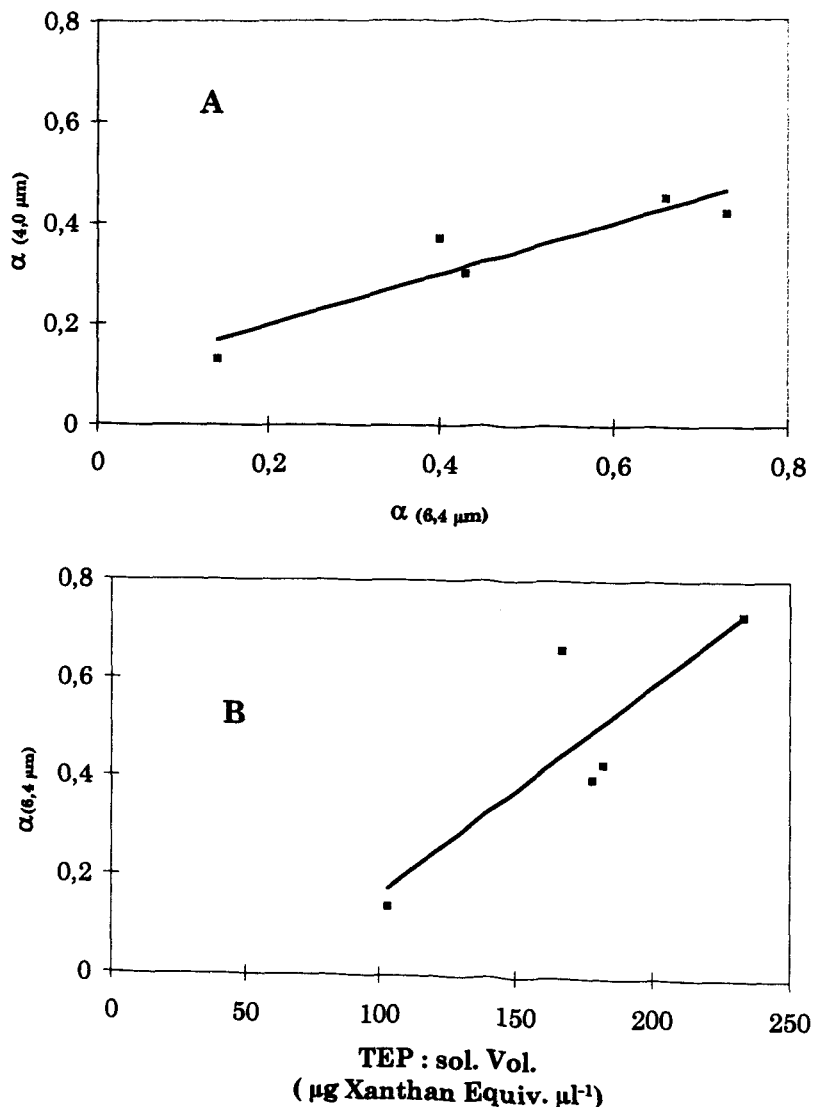


Abb. 44: A, Linearer Anstieg der Stickiness von Partikeln  $>4,0 \mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{4,0 \mu\text{m}}$ ) mit der Stickiness von Partikeln  $>6,4 \mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{6,4 \mu\text{m}}$ ) und B, Anstieg der Stickiness von Partikeln  $>6,4 \mu\text{m}$  ESD mit dem Verhältnis von TEP zum soliden Partikelvolumen. Messungen: Feldproben aus der Wasseroberfläche vom 6.3.-22.3..

### 3.4. Synthese der Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Untersuchung war die Beschreibung der Partikelverteilung und Aggregatbildung im Verlauf der von Diatomeen dominierten Frühjahrsblüte in der Kieler Bucht 1996. Nach der klassischen Koagulationstheorie sollte die Aggregation eine Funktion der Kollisionsrate, der Partikelkonzentration und -verteilung sowie der Partikelstickiness sein (Hunt, 1980, Mc Cave, 1984, Jackson, 1990). Die Kollisionsrate von Partikeln wurde in dieser Untersuchung nicht gemessen. Aufgrund der über den Untersuchungszeitraum vorherrschenden Eisbedeckung wird jedoch angenommen, daß die windinduzierte Scherung im Wasser gering gewesen sein muß. Neben Scherung ist, besonders für die Kollision ähnlich großer Partikel, das „differential settlement“ der effektivste Mechanismus (Mc Cave, 1984). Die Bildung von Aggregaten über „differential settlement“ wurde in Rolltankexperimenten simuliert. Einen Hinweis auf die Aggregatbildung *in situ* liefert die Größenhäufigkeitsverteilung von Partikeln des Coulter Counter Spektrums (Mc Cave, 1984, Li & Logan, 1995). Abbildung 45 stellt die Ergebnisse der Feldmessungen der soliden Volumenkonzentrationen ( $\phi$ ), der Steigungen der Größenhäufigkeitsverteilungen ( $\beta$ ) und die Ergebnisse aus den Aggregationsexperimenten mit den Variablen relativer Volumenanteil des aggregierten Materials ( $A_{wko}$ ) und Partikelstickiness ( $\alpha$ ) zusammenfassend dar.

Die Volumenkonzentration solider Partikel spiegelte trotz der unterschiedlichen Lage der Stationen den Verlauf der Biomasseentwicklung gut wider. Die Stickiness der Partikel korrelierte mit dem Verhältnis TEP zu solidem Partikelvolumen (vgl. Abb. 44), zeigte jedoch über die Zeit keinen Trend. Der in den Rolltankexperimenten ermittelte Faktor  $A_{wko}$  ist ein Masseparameter, der sowohl von der Partikel-Volumenkonzentration abhängt, was sich in der signifikanten Zunahme von  $A_{wko}$  mit der Volumenkonzentration in der Wachstumskontrolle zeigte (vgl. Abb. 41), als auch von der Stickiness der Partikel. Zu Beginn der Frühjahrsblüte bei hohen Volumenkonzentrationen folgte  $A_{wko}$  dem Trend der Stickiness. Ab dem 18. 3. jedoch nahm  $A_{wko}$  entsprechend den Werten von  $\phi$  kontinuierlich ab. Die Steigung der Größenhäufigkeitsverteilung solider Partikel ( $\beta$ ) als Maß für die Ag-



gregation *in situ* folgte im wesentlichen den Ergebnissen der Rolltankinkubationen. Schon zu Beginn der Untersuchung wurden Aggregate *in situ* mit einer Videokamera beobachtet (Horstmann, 1996, pers. Mitteilung). Die Steigung der GHV war besonders flach,  $A_{wko}$  relativ hoch. Gegen Ende der Fröhjhrsblüte nahm mit  $\phi$  auch  $A_{wko}$  ab. Die Werte für  $\beta$  stiegen an. Auffällig waren die Messungen vom 14.3.. Hier dominierte offensichtlich die geringe Stickiness der Partikel sowohl die Aggregatbildung im Rolltank als auch die Partikelverteilung *in situ*.

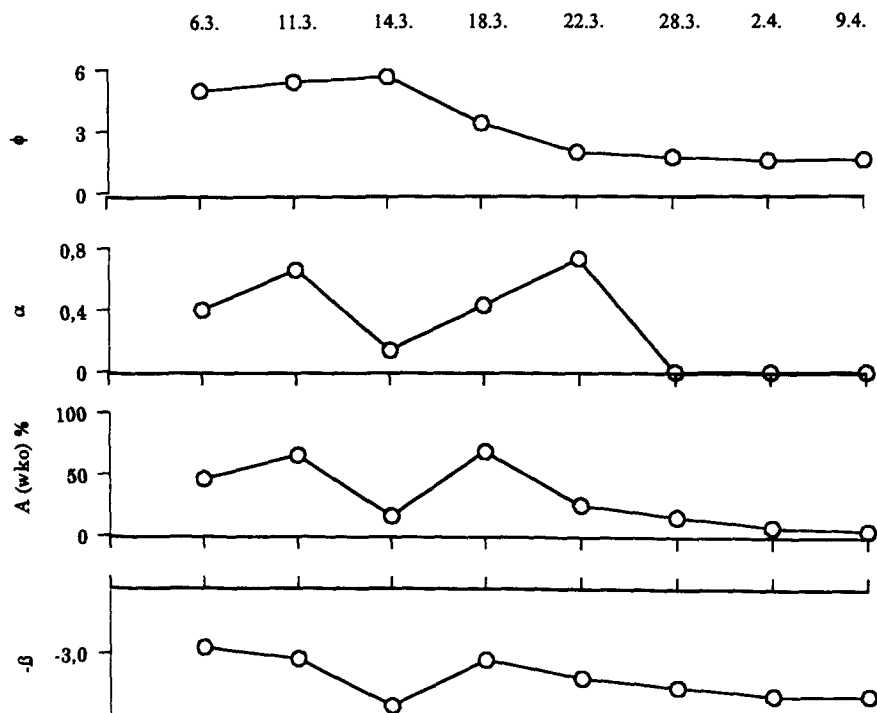


Abb. 45: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Messungen der Volumenkonzentration ( $\phi$ ) und der Steigung der GröÙenhäufigkeitsverteilung ( $\beta$ ) der Feldproben und den Ergebnissen der Aggregationsexperimente mit dem relativen Volumenanteil des aggregierten Materials ( $A_{wko}$  (%)) und der Partikelstickiness ( $\alpha$ ).

Das Zusammenwirken von Stickiness und Partikelkonzentration bei der Aggregatbildung, wie von der Koagulationstheorie gefordert (s. Kap. I .1.1), ist also auch in natürlichen biologischen Systemen gültig.

Sowohl die Aggregationsrate als auch die Art der gebildeten Aggregate variierte im Verlauf der Blüte. Zusammenfassend läßt sich für den Verlauf der Aggregatbildung während einer Diatomeenblüte folgendes Bild erstellen (Abb. 46).

Mit der Zunahme an Strahlungsenergie und der Stratifizierung der Wassersäule steigt die Photosyntheserate und damit das Nettowachstum der Diatomeenpopulation (A). Die Akkumulation von Diatomeen - Biomasse in der oberen Wassersäule auf Basis „neuer“ Nährsalze ist erkennbar an hohen Biomassegrößen wie dem Gehalt an Chlorophyll  $\alpha$  und partikulärem Silikat (vgl. Abb. 21).

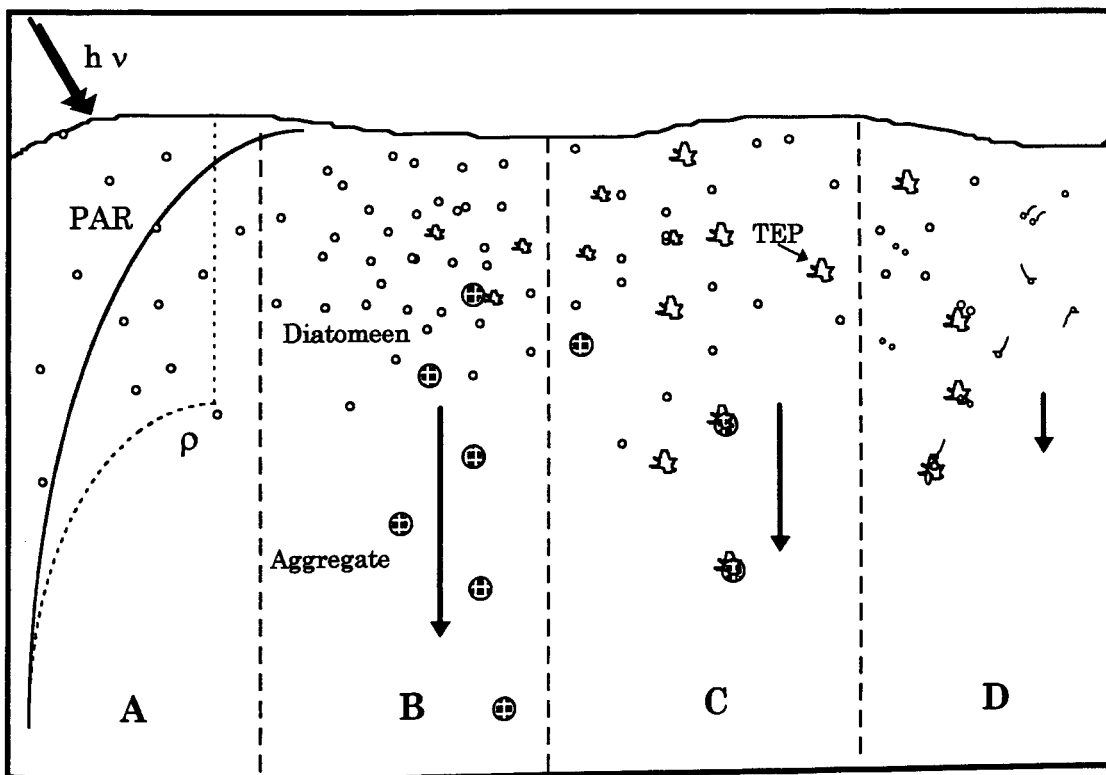


Abb. 46: Konzeptuelles Modell der Aggregatbildung in der Wassersäule im Verlauf einer von Diatomeen dominierten Frühjahrsblüte. Erläuterung s. Text.

Die Diatomeenabundanz erreicht eine kritische Konzentration, d.h. die Zellen kollidieren aufgrund der hohen Dichte miteinander und bilden Diatomeenaggregate (B). Jeder weitere Aufbau von Biomasse wird durch Sedimentationsverluste aufgrund von Aggregation ausgeglichen. Aufgrund einer relativ hohen „excess density“ sinken die Diatomeenaggregate schnell ab (vgl. Abb. 38).

Mit der Biomasse der Diatomeen steigt die Menge an exsudierten Polysacchariden, TEP wird gebildet. Je höher das Verhältnis TEP zu Biomasse ist, desto mehr TEP werden in die Aggregate inkorporiert (C) (s. Tab. 11, vgl. auch Studie 1). Diese „TEP-Aggregate“ haben je nach TEP Volumenanteil eine geringere „excess density“ als die Diatomeenaggregate. Ihre Sinkgeschwindigkeit nimmt ab (vgl. Tab. 10 und Tab. 11, s. auch Studie 1). Sinkt die Diatomeenabundanz aufgrund von Sedimentation, Wachstumslimitierung oder Grazing am Ende der Blüte weiter ab, so ist die Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen den Zellen und zwischen TEP und den Zellen gering, die Aggregationsrate nimmt ab (s. Abb. 39 und Abb. 41). Das TEP : Biomasse Verhältnis bleibt hoch, bis sich eine Folge-Phytoplankton Population aufgebaut hat. Die in der Wassersäule befindlichen TEP könnten dabei anfangs noch als „Aggregationskerne“ dienen (D).

In der Literatur findet man die Aussage, daß die Sedimentation von Diatomeenblüten ein Phänomen ist, daß mit der Seneszenz der Zellen zusammenhängt (Smetacek, 1985.). Die Bildung von Diatomeenaggregaten in der Kieler Bucht war im Frühjahr 1996 jedoch eindeutig nicht auf das Ende der Blüte beschränkt. Positive Wachstumsraten in den Wachstumskontrollen der Rolltankexperimente, ausreichende Nährsalzverfügbarkeit und ein POC : PON Verhältnis um 6 sprechen dafür, daß die Diatomeen zu Beginn und auf dem Höhepunkt der Blüte nicht seneszent waren. Dennoch fand sowohl in den Rolltankinkubationen als auch im Freiland Aggregatbildung statt.

Auch theoretische Überlegungen zeigen, daß die Seneszenz von Blüten kein notwendiges Kriterium für Aggregation ist. Modellergebnisse von Jackson & Lochmann (1992) zeigten, daß ab einer kritischen Partikelkonzentration ( $C_{cr}$ ) das Phytoplankton Nettowachstum durch Aggregation und anschließende Sedimentation ausbalanciert wird.  $C_{cr}$  ist zum einen abhängig von der Kollisionshäufigkeit, die mit der Partikelkonzentration steigt, und zum anderen von der Stickiness (s. Kap. I. 1.). Kiorboe & Hansen (1993) zeigten, daß auch in exponentiell wachsenden Diatomeenkulturen Stickiness Werte von bis zu 0,98 erreicht werden können. Dam & Drapeau (1995) stellten in einem Mesokosmosexperiment sogar fest, daß die Stickiness im Verlauf einer Diatomeenblüte abnahm. Eine eigene Untersuchung ergab, daß die Erhöhung der Stickiness mit der Seneszenz einer Diatomeenpopulation im

wesentlichen von der Konzentration exopolymerer Partikel abhängig war (s. Studie 2).

Das Erreichen einer kritische Konzentration während einer natürlichen Diatomeenblüte, wie es für das Frühjahr '96 zu folgern ist, zeigt, daß neben den klassischen Ansätzen der Populationskontrolle des Phytoplanktons durch Nährsalzlimitierung („bottom up“) oder Grazing („top-down“) es noch einen weiteren dichtelimitierenden Faktor gibt. Dieser Faktor ist der Raum, den eine Phytoplanktonzelle „benötigt“, um nicht zu koagulieren. Koagulation bedeutet für eine Zelle in erster Linie eine Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit und damit des Sedimentationsverlustes. Positive Aspekte könnten andererseits in einer Erhöhung der Nährstoffaufnahme der Zelle durch die erhöhte Sinkgeschwindigkeit des Aggregates liegen (Logan & Allredge, 1989) oder zur Vermeidung des Grazing, in dem schnellen Export von Dauerstadien aus der Wassersäule begründet sein (Smetacek, 1985). In der Tat lag während dieser Untersuchung eine Anreicherung von *D. confervacea* Dauersporen in den Aggregaten (Abb. 42), sowie in den Tiefenwasser- und Fallenproben (s. Abb. 31 und Abb. 32) vor.

Untersuchungen der Phytoplanktonzusammensetzung in Sinkstoffallen haben gezeigt, daß spezielle Diatomeenarten selektiv angereichert waren (Passow, 1991). Fehner (1997, pers. Mitteilung) fand bei der Analyse von Sinkstoffallen (500m) im östlichen Nordatlantik eine auffällig hohe Abundanz von pennaten Diatomeen, sowie von Arten der Gattung *Thalassiosira*. Diese Arten waren nicht nur in dieser Untersuchung selektiv aggregiert, sondern wurden auch von anderen Autoren häufig in Aggregaten gefunden (Nöthig, 1984, Passow, 1991, Crocker & Passow, 1995). Die Tatsache, daß nicht jede Diatomeenart gleich effizient koaguliert ((s. Abb. 41), Passow, 1991, Crocker & Passow, 1995) zeigt darüber hinaus, daß Aggregation nicht nur die Biomasse sondern auch die Zusammensetzung der Population beeinflussen kann. Kiorboe & Hansen (1993) vermuten sogar, daß *Skeletonema costatum*, eine in viele Gebieten blütenbildende Art, in Anpassung an die Koagulation einen Mechanismus zur Regulierung der Stickiness entwickelt hat. Ob dieser Mechanismus auch bei hohen TEP Konzentrationen funktionieren kann, wäre allerdings fraglich. In der vorliegenden Studie nahm die differentielle Aggregation im Verlauf der Blüte, d.h. mit Zunahme des TEP : sol. Vol. Verhältnisses ab (vgl. Abb.

42 und Tab. 11). Logan et al. (1995) vermuten, daß TEP eine Stickiness nahe 1 besitzt, d.h. daß jede Kollision unabhängig von der Art des anderen Partikels, zur Adhäsion führt. Die hohe Stickiness von TEP zeigte sich auch in dieser Untersuchung in der Zunahme der Partikelstickiness mit dem TEP: sol. Vol. Verhältnis (Abb. 44).

Der Bildung von Aggregaten mit TEP sollte auch im Hinblick auf die Quantifizierung der Stoffflüsse im Meer mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden. Seit ihrer „Entdeckung“ wurden TEP in nahezu allen Weltmeeren in meist hohen Abundanzen gefunden (Tab. 13).

Tab. 13: TEP Konzentrationen in verschiedenen Meeresgebieten

Gebiet	Wertebereich	Autoren
Ross See (Antarktis)	308 - 2800 $\mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$	Hong et al. (1997)
Nördliche Adria	1600 - 11000 $\mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$	(eigene Daten, vgl. Studie 4.)
Adria	$\sim 600 \text{ N cm}^{-3}$	Schuster & Herndl (1995)
Nordost Atlantik	27 - 294 $\mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$	(eigene Daten, nicht veröffentlicht)
Laptev See (Arktis)	$\sim 400 \text{ mm}^2 \text{ dm}^{-3}$	Krembs & Engel (1998)
Westliche Ostsee (Kieler Bucht)	350 - 809 $\mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$	Krauss (1997)
Westlicher Pazifik (vor Kalifornien)	28 - 5000 $\text{N cm}^{-3}$ 147 - 271 $\mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$	Allredge et al. (1993) Passow & Allredge (1995)
Norwegische See	$\sim 190$ $\mu\text{g Xanthan Equiv. dm}^{-3}$	Passow & Allredge (1995)

Im Gegensatz zum Wachstum des Phytoplanktons ist für die TEP-Produktion Stickstoff nicht direkt notwendig. TEP beinhalten daher „primärproduzierten“ Kohlenstoff, der nicht direkt aus der Nitrat-basierten, „neuen“ Produktion abgeschätzt werden kann. Nicht an Partikel gebundene TEP entgehen aufgrund ihrer Größe und Flexibilität zumeist klassischen POC Messungen.

Die hohe Bedeutung von Aggregaten für den vertikalen Partikelfluß ist weitläufig anerkannt (Fowler & Knauer, 1986, Asper, 1987, Asper et al., 1992). Für die Quantifizierung des Kohlenstoffexports über die „biologische Pumpe“ wird die Abschätzung des TEP Anteils ein wichtiges Ziel sein.

Studie 4:

## **Aggregation und TEP Produktion einer Diatomeen Blüte in der nördlichen Adria (1996)**

### **1. Einleitung:**

Amorphe makroskopische Aggregaten sind in der Nördlichen Adria ein häufiges und sowohl umweltpolitisch als auch wirtschaftlich bedeutsames Phänomen. Besonders in den Sommermonaten werden regelmäßig Aggregate von mehreren Zentimetern bis Metern Größe beobachtet, die wie Wolken in der Wassersäule schweben oder an Dichtesprungschichten akkumulieren (Stachowitsch et al., 1990). Die Zusammensetzung der Aggregate ist vor allem durch einen hohen Gehalt an hydratisierten Polysaccharidpartikeln, Mucus, gekennzeichnet (Stachowitsch et al., 1990, Rinaldi et al., 1992).

Allredge et al. (1993) machten transparente Polysaccharidpartikel durch die Anfärbung mit Alcian Blau mikroskopisch sichtbar und benannten sie „transparent exopolymer particles“ (TEP). TEP werden von verschiedenen Mikroorganismen produziert (Decho, 1990), in besonderem Maße jedoch von einigen Diatomeenarten (Passow et al., 1994). In der Adria wird die Produktion von TEP im besonderen den Diatomeen der Gattungen *Nitzschia* und *Chaetoceros* zugesprochen (Herndl & Peduzzi, 1988, Monti et al., 1992). Frei suspendiert im Wasser, oder gebunden an die Zelloberfläche koagulieren TEP aufgrund einer hohen Adhäsionsneigung untereinander sowie mit anderen Partikeln (Passow & Allredge, 1994, Passow et al., 1995, Dam & Drapeau, 1995). Die Konzentration von TEP ist aber nicht nur für die Aggregationsrate von Bedeutung. Nach Modellberechnungen von Allredge & Crocker (1995) kann bereits ein Volumenanteil von 0,5-2% TEP in einem Aggregat zur Akkumulation an Pycnoklinen führen. Diese Annahme beruht darauf, daß die Dichte von TEP annähernd der des Seewassers entspricht, in dem sie gebildet wurden. In höher salinem, dichteren Wasser hätten TEP dementsprechend einen positiven Auftrieb, der ausreichen könnte, die „excess density“ der soliden Partikel in dem Aggregat auszugleichen.

Zur Untersuchung der Bedeutung von TEP für die Bildung und Sedimentation von Aggregaten in der Adria waren die speziellen Ziele dieser Arbeit:

- 1.) die quantitative Messung von TEP während der Frühjahrsblüte der Diatomeen in der nördlichen Adria.
- 2.) die Bestimmung des TEP-Volumenanteils von Aggregaten, die aus natürlichen Wasserproben in einem Rolltank gebildet wurden.
- 3.) die Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten der Adria.

## 4.2. Material und Methoden

### Probennahme:

Im April 1996 wurden zwei Ausfahrten in der nordwestlichen Adria durchgeführt (Abb. 47). Am 18.4. erfolgte die Probennahme auf drei Stationen. Die erste Station (St. 1) befand sich in dem Eutrophierungsgebiet des Po, 16 Seemeilen östlich vom Hafen von Ravenna, die zweite (St. 2) weiter östlich, am Rande des

Eutrophierungsgebietes und die dritte Station (St. 3) im zentralen oligotrophen Teil der nördlichen Adria. Die erste Station wurde am 22.4. erneut beprobt.

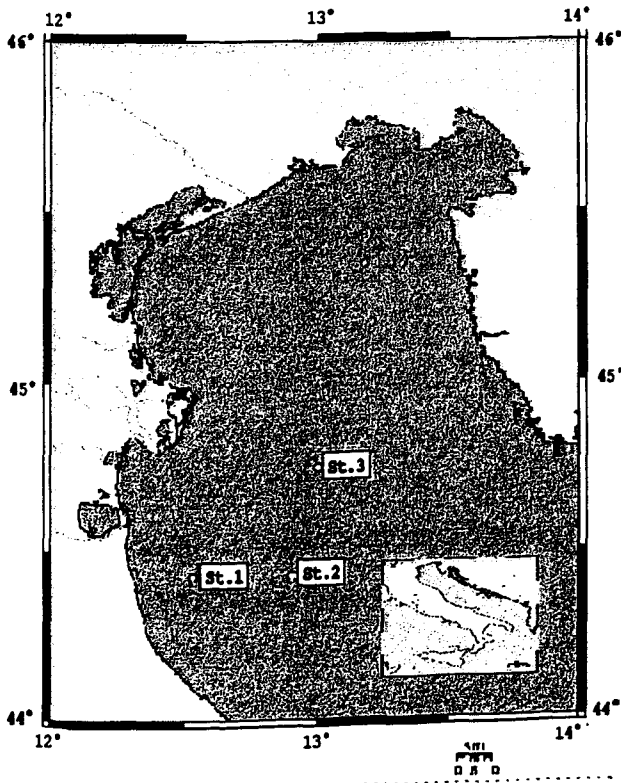


Abb. 47:  
Positionen der Probenahme-Stationen in der nördlichen Adria im Frühjahr 1996



Die Entnahme der Wasserproben erfolgte mit 5l Niskin Schöpfnern. Temperatur und Salinität wurden mit einer WTW Sonde gemessen, die Tiefe der euphotischen Zone aus der Sichttiefe des Wassers mit einer Secchi Scheibe bestimmt. Von den Wasserproben wurden folgende Bestimmungen durchgeführt: gelöste Nährsalze ( $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_4$ ), Chl  $\alpha$ , POC, PON, PSi, TEP. Zur Bestimmung des Chlorophyll  $\alpha$  Gehalts, des partikulären organischen Kohlenstoffes und Stickstoffes sowie für die Analyse des partikulären Silikates wurde 200-500  $\text{cm}^3$  pro Wasserprobe innerhalb von drei Stunden nach der Probennahme filtriert. Die Filter wurde bis zur Analyse bei  $-21^\circ\text{C}$  tiefgefroren. Sowohl die Filtration als auch die Analyse entsprach den Standardverfahren (s. Kap. I. 3.).

Für die colorimetrische Messung von TEP (s. Kap. I. 2.3.1.) wurden zwischen 5 und 10  $\text{cm}^3$  Wasserprobe pro Filter filtriert und mit Alcian Blau angefärbt. Die Filter wurden bis zur Messung bei  $-21^\circ\text{C}$  tiefgefroren. Pro Probe wurden drei Parallelen und nach jeder Filtrationsreihe vier Blindwerte erstellt. Die Messung erfolgte vier Wochen später. Von den Feldproben, die für die Inkubationsexperimente bestimmt waren, wurden jeweils zwei TEP-Dauerpräparate nach der Methode von Passow & Alldredge (1994) angefertigt (s. Kap. I. 2.3.2.). Die Filtrationsvolumina lagen jeweils zwischen 5 und 10  $\text{cm}^3$  pro Probe.

Für die Mikroskopie des Phytoplanktons (s. Kap. I. 3.1.) wurden 250  $\text{cm}^3$  pro Wasserprobe mit 10  $\text{cm}^3$  Lugolscher Lösung fixiert.

### Experimente

#### Aggregatbildung im Rolltank

Zur Untersuchung der Aggregatbildung im Rolltank (s. Kap. I. 4.1.) wurden folgende Wasserproben inkubiert: am 18.4. St. 1a, 1m Tiefe (Ia), am 19.4. St. 3, 35m Tiefe (III), am 20.4. St. 2, 1m Tiefe (II) und am 22.4. von der zweiten Ausfahrt St. 1, 1 m Tiefe (Ib). Die Auswahl der Proben erfolgte nach dem Vorkommen von Aggregaten *in situ*, die mit Hilfe einer Videokamera beobachtet werden konnten (Horstmann, 1996, pers. Mitteilung).

Die Inkubation erfolgte über 24 Stunden in zwei Rolltanks bei einer Rotationsgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ min}^{-1}$ . Die Raumtemperatur betrug  $14^{\circ}\text{C}$ . Die Beleuchtung über Leuchtstoffröhren lieferte einen Quantenfluß von  $370 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Videodokumentation der Aggregatbildung erfolgte stündlich bzw. 2-stündlich mit einer jeweiligen Aufnahmedauer von 5 min..

Nach Beendigung jedes Rolltankexperimentes wurden die Fraktionen Aggregate (AG) und Umgebungswasser (SSW) auf folgende Parameter hin untersucht: TEP, Trockengewicht, POC, PON und Phytoplankton.

Aufgrund der geringen Menge an aggregiertem Material konnte aus der Aggregatfraktion II nur die Messung von TEP durchgeführt werden.

Zur Mikroskopie des Phytoplanktons wurden jeweils  $250 \text{ cm}^3$  der SSW und ca.  $20 \text{ cm}^3$  der AG Fraktion +  $50 \text{ cm}^3$  filtriertem Seewasser ( $0,2 \mu\text{m}$ ) in Braunglasflaschen abgefüllt und mit  $10 \text{ cm}^3$  Lugolscher Lösung versetzt. Das Filtrationsvolumen für die POC/ PON Analyse betrug  $2 \times 100 \text{ cm}^3$  je SSW und  $2 \times 10 \text{ cm}^3$  je AG Probe. Sowohl für die colorimetrische Messung von TEP als auch für die Anfertigung von Dauerpräparate zur mikroskopischen Analyse wurden  $5\text{-}10 \text{ cm}^3$  der SSW und  $2\text{-}4 \text{ cm}^3$  der AG Fraktion filtriert. Die Bestimmung des Trockengewichtes erfolgte an Formol-fixiertem Material. Dazu wurden  $2 \times 100 \text{ cm}^3$  der SSW und  $2 \times 4 \text{ cm}^3$  der AG Fraktionen auf gewogene Glasfaserfilter (GF/ F) filtriert und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Die Filter wurden für 48 Std. im Trockenschrank bei  $60^{\circ}\text{C}$  getrocknet und mit einer Genauigkeit von  $1\mu\text{g}$  auf einer Satorius Analysenwaage zurückgewogen.

Die ursprünglich geplante Quantifizierung des TEP Volumens in einem Aggregat mit Hilfe der mikroskopischen TEP Analyse erwies sich als nicht durchführbar, da in einem Aggregat TEP an solide Partikel gebunden sind und kaum einzeln mit der digitalen Bildverarbeitung erfaßt werden können. Der Volumenanteil von TEP in den Aggregaten wurde daher aus den colorimetrisch gemessenen TEP Konzentrationen berechnet. Nach Abb. 20 (Studie 2) ergibt sich für die TEP Gesamtfläche pro Liter einer Probe:

$$(51) \quad \text{Fläche}_{\text{TEP}} (\text{mm}^2 \text{ dm}^{-3}) = 0,039 [\text{Xanthan Equiv.} (\mu\text{g dm}^{-3})] - 16,5$$

Die TEP Volumenkonzentration ( $\phi_{\text{TEP}}$ , ppm), unter der Annahme, daß das Volumen von TEP sphärisch ist, ergibt sich aus der TEP Gesamtfläche pro  $\text{dm}^{-3}$  Aggregatfraktion nach:

$$(52) \quad \phi_{\text{TEP}} = (4/3) \pi (\text{Fläche}_{\text{TEP}} / \pi)^{3/2}$$

Der TEP Volumenanteil eines Aggregates beträgt dann:

$$(53) \quad \text{TEP Volumenanteil (\%)} = \phi_{\text{TEP}} / 10^4$$

Die digitale Bildverarbeitung der Videoaufnahmen (s. Kap. I. 2.2.) erfolgte bei einer Auflösung von  $0,0015 \text{ mm}^2$  pro Pixel. Die Sinkgeschwindigkeit der Aggregate wurde während der Rolltankinkubationen bestimmt (s. Kap. I. 4.1.4.). Die „excess density“ der Aggregate wurde aus der theoretischen Formel der Sinkgeschwindigkeit berechnet (s. Kap. I.1.2.2), die Dichte des Seewassers aus den Temperatur und Salinitätsdaten nach den UNESCO Gleichungen (1981).

### TEP-TEP Koagulation in eine Couette Kammer

Zur Messung der Koagulation von TEP aus den Freilandproben unter laminarer Scherung wurden die Proben Ia, Ib, II und III in einer Couette Kammer bei einer Scherungsrate von  $G=0,47 \text{ s}^{-1}$  inkubiert. Probe II wurde 24 Std. und Probe III 48 Std. nach der Probennahme inkubiert. Beide Proben wurden bis zur Inkubation in 2 l Polyethylenflaschen im Dunklen bei  $5^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Probennahme erfolgte zu Beginn der Inkubation ( $t_0$ ) und nach 16 Stunden ( $t_{16}$ ).

TEP wurden sowohl nach der colorimetrischen als auch nach der mikroskopischen Methode gemessen. Die Filtrationsvolumina lagen jeweils zwischen 5 und  $10 \text{ cm}^3$  pro Probe. Es wurden drei Parallelen für die colorimetrische Methode

sowie zwei Dauerpräparate pro Probe erstellt. Die Filter wurden bis zur Messung bei  $-21^{\circ}\text{C}$  tiefgefroren. Die Messung der Proben erfolgte 4 Wochen später. Die Steigung der TEP Größenhäufigkeitsverteilung (s Kap. I .2.5.2.) wurde aus der linearen Regression von  $\log(dN/d(\text{Major}))$  gegen  $\log(\text{Major})$  bestimmt.

### 4.3. Ergebnisse

#### Felduntersuchung

Auf den Stationen 1a und 1b war deutlich der Einfluß des Po zu erkennen. Zwischen 3 m und 5 m Wassertiefe stieg die Salinität von 32,4 auf 36,1 psu an. Die Tiefe der euphotischen Zone betrug am 18.4 6,7 m und am 23.4. 4,2 m. Hohe Nährsalzkonzentrationen an der Oberfläche förderten eine Diatomeenblüte mit Chl *a* Konzentrationen zwischen 7 und 8  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Dominante Diatomeenarten waren auf allen Stationen *Bacteriastrum furcatum* (Abb. 48b) sowie Arten der Gattung *Chaetoceros spp.*, besonders *Chaetoceros decipiens* und der Gattung *Nitzschia spp.* besonders *Nitzschia seriata* und *Nitzschia closterium*.

Die TEP Konzentration betrug zwischen 1,4 und 9,4 mg Xanthan Equiv.  $\text{dm}^{-3}$  und lag damit um 1-2 Größenordnungen höher, als die bisher veröffentlichten Werte in anderen Meeresgebieten (Passow & Alldredge, 1995, Kraus, 1997, Hong et al., 1997). Die Vertikalverteilung von TEP zeigte eine deutliche Abnahme der TEP Konzentration mit der Tiefe (Abb. 49). Über alle Werte betrachtet, ergab sich eine positive Korrelation der mittleren TEP Konzentration mit der Chlorophyll *a* Konzentration ( $n=14$ ,  $r^2=0,69$ ) und deutlicher noch dem mittleren Gehalt an partikulären Silikat ( $n=14$ ,  $r^2=0,82$ ). Dies bestätigt die Hypothese, daß für die TEP Produktion in der Adria hauptsächlich pelagische Diatomeen verantwortlich sind.



Abb. 48a: Makroaggregate, die im Rolltank aus Oberflächenproben der Nördlichen Adria gebildet wurden. Skalierung: 1: 14.

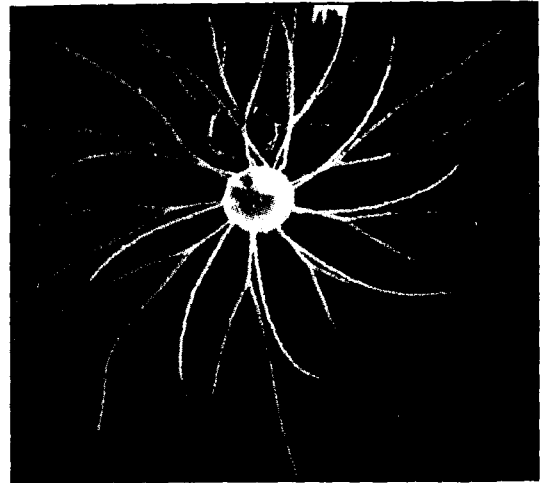


Abb. 48b: *Bacteriastrum furcatum*, blütenbildende Diatomee in der Nördlichen Adria 1996. Elektronenmikroskopische Aufnahme.

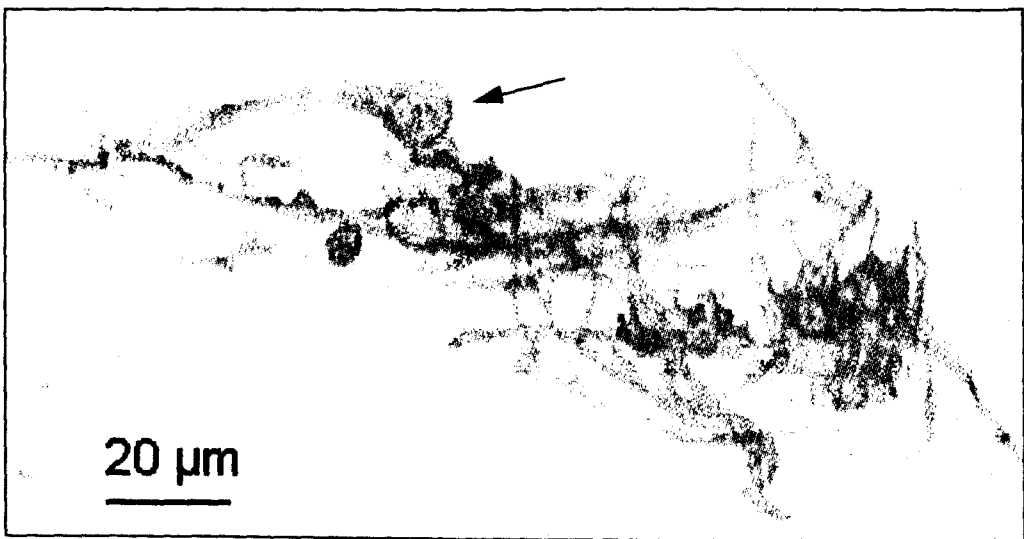


Abb. 48c: Transparente exopolymere Partikel (TEP), gefärbt mit Alcian Blau. Einzelne Phytoplankton Zellen (Pfeil) sind mit TEP koaguliert.

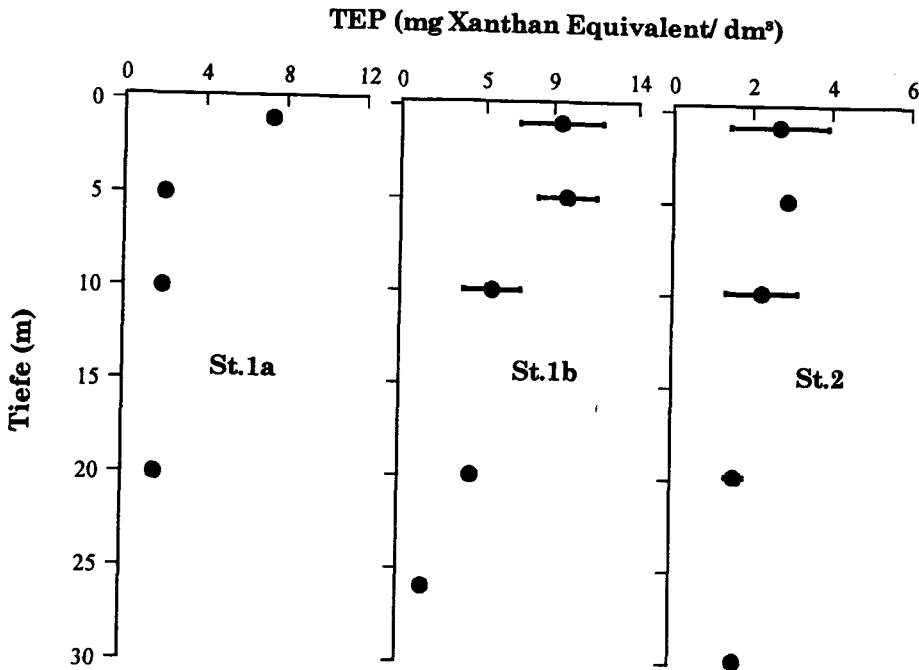


Abb. 49: Tiefenverteilung von TEP auf den Stationen 1a, 1b und 2. Die Standardabweichungen von den Mittelwerten waren bei St. 1a sehr gering, die Fehlerbalken sind daher nicht sichtbar.

Die Größenhäufigkeitsverteilungen von TEP entsprach einer Potenzfunktion mit  $N = a \cdot (\text{Major})^{-\beta}$ . Die relativen Häufigkeitsverteilungen von TEP in den Oberflächenproben von Station 1a und 1b, sowie in der 35 m Probe von Station 3 waren ähnlich (Abb. 50) und entsprachen mit Steigungen von  $\beta$  zwischen 2,62 und 2,95 den Größenhäufigkeitsverteilungen (Typ 2), die Passow & Alldredge (1994) während eine aggregierenden Diatomeenblüte im Küstenbereich vor Kalifornien gefunden haben. Die mittlere TEP Länge betrug in der Oberflächenprobe 1a  $10,7 \pm 5,28 \mu\text{m}$  (Median =  $11,6 \mu\text{m}$ ), in 1b  $10,6 \pm 8,04 \mu\text{m}$  (Median =  $12,4 \mu\text{m}$ ) und in III  $12,3 \pm 10,31 \mu\text{m}$  (Median =  $12,4 \mu\text{m}$ ). Die mittlere TEP Länge in Probe II war mit  $4,65 \pm 3,00 \mu\text{m}$  (Median =  $5,0 \mu\text{m}$ ) deutlich geringer.

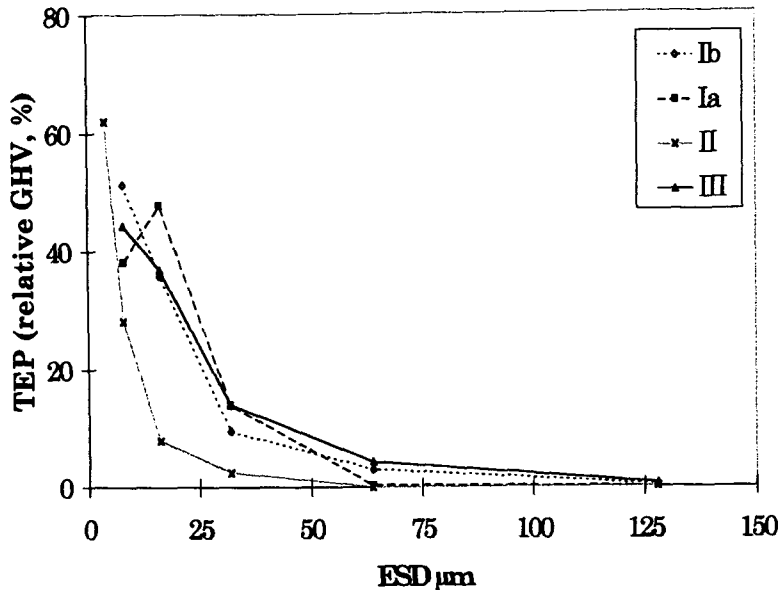


Abb. 50:  
Relative Größenhäufigkeitsverteilung transparenter exopolymerer Partikel (TEP) der Oberflächenproben von Station Ia, Ib und II, sowie der 35m Probe von Station 3 (III).

#### Aggregatbildung im Rolltank:

Die Bildung makroskopischer Aggregate war in den Inkubationen Ia, Ib und III bereits nach 3-4 Stunden erkennbar (Abb. 48a). Bei dem Ansatz II traten demgegenüber die ersten sichtbaren Aggregate erst nach 10 Std. auf.

Nahezu alle Aggregate entsprachen der Form gestreckter Rotationsellipsoide. Besonders die größeren Partikel der Stationen Ia und Ib zeigten die für die Adria oft beschriebene Stringer Form (Abb. 51A). Zur Definition der länglichen Stringer wird hier das Verhältnis der Achsen Minor und Major zueinander gewählt mit  $\text{Min.} : \text{Maj.} < 0,5$ . Die Länge (Major) der Aggregate in Ia entsprach mit 1,9 mm - 10 mm (Median: 4,3 mm) in etwa der Länge der Aggregate in Ib mit 2,0 mm - 8,5 mm (Median: 5,6 mm). Die Aggregate in III waren mit 3,7 mm - 8,5 mm (Median: 6,4 mm) zwar vergleichbar lang, ließen jedoch keine Beziehung zwischen dem Achsenverhältnis und der Länge erkennen (Abb. 51B). Die in II gebildeten Aggregate waren mit 0,84 mm - 6,3 mm (Media: 1,7 mm Länge) vergleichsweise kleiner.

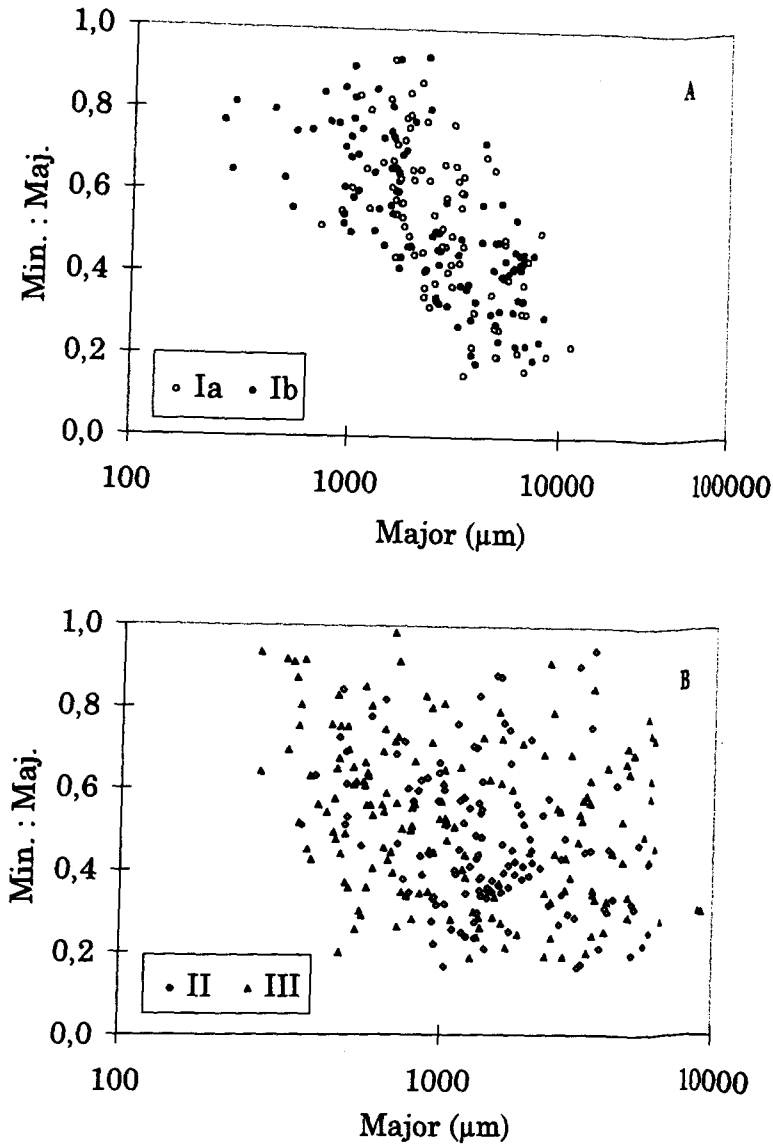


Abb. 51: Abnahme des Verhältnisses Kurzachse: Längsachse (Min. : Maj.) mit der Länge (Major) bei den aus Ia und Ib im Rolltank gebildeten Aggregaten (A). Im Vergleich dazu waren die Formen der Aggregate von II und III über den gesamten Längenbereich sehr uneinheitlich (B).

Die Verhältnisse von POC zu PON in den Fraktionen SSW und AG waren, wie auch in den Freilandproben, mit Werten zwischen 13 und 24 recht hoch (Tab. 14). Da Nitrat in den Feldproben Ia und Ib mit Werten zwischen 2 und 3  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  reichlich vorhanden war, können die erhöhten partikulären C:N Verhältnisse auf den hohen TEP Gehalt zurückzuführen sein.



Tab. 14: Charakterisierung der in den Experimenten inkubierten Feldproben und der daraus gebildete Aggregate sowie des nicht aggregierten Umgebungswassers im Rolltank. TG: Trockengewicht, SSW: Umgebungswasser der Aggregate nach 24 Std. .

	Einheit	St. 1a 1m Ia	St. 1b 1m Ib	St. 2 1m II	St. 3 35m III
<b>Feldprobe</b>					
Nitrat	$\mu\text{mol}$	2,3	3,0	0,25	0,04
Phosphat	$\mu\text{mol}$	0,23	0,24	0,07	0,02
Silikat	$\mu\text{mol}$	0,92	1,3	0,27	0,08
Chl <i>a</i>	$\mu\text{g dm}^{-3}$	7,9	6,9	1,6	0,48
PSi	$\mu\text{mol}$	6,6	7,9	2,6	2,7
C:N	Mol : Mol	$13 \pm 1,5$	$12 \pm 0,53$	$12 \pm 0,63$	$14 \pm 0,60$
TEP	$\text{mg X. E. dm}^{-3}$	$7,3 \pm 0,031$	$9,4 \pm 0,314$	$2,7 \pm 1,24$	$1,4 \pm 0,178$
TEP:TG	g:g	0,56 $\pm 0,002$	0,87 $\pm 0,029$	0,26 $\pm 0,12$	0,30 $\pm 0,037$
<b>Aggregate</b>					
Min:Maj		0,14-0,92	0,18-0,93	0,16-0,92	0,19-0,98
C:N	Mol : Mol	$17 \pm 2,1$	$13 \pm 0,92$	-	$24 \pm 11$
TEP : TG	g:g	0,39 $\pm 0,059$	0,27 $\pm 0,053$	-	0,24 $\pm 0,077$
TEP Volu- menanteil	%	3,98 $\pm 0,89$	2,80 $\pm 0,85$	0,42 $\pm 0,19$	1,64 $\pm 0,84$
<b>SSW</b>					
C:N	Mol : Mol	$15 \pm 0,20$	$15 \pm 0,92$	$13 \pm 0,01$	$19 \pm 4,0$
TEP:TG	g:g	0,60 $\pm 0,032$	0,71 $\pm 0,22$	0,49 $\pm 0,077$	0,20 $\pm 0,03$

Bezogen auf das Trockengewicht (TG) war der TEP Gehalt in den beiden Oberflächenproben Ia und Ib im Umgebungswasser nach der Aggregatbildung höher als in den Aggregaten. In der Tiefenprobe III waren keine signifikanten Unterschiede im TEP : TG Verhältnis zwischen der Aggregat Fraktion und dem Umgebungswasser feststellbar. Dies könnte dafür sprechen, das hier eine Reaggregation von Partikeln stattfand, an denen TEP bereits gebunden war. Das TEP : TG Verhältnis der Wasserprobe III entsprach mit 0,30 in etwa dem TEP : TG Verhältnis der in Ia und Ib gebildeten Aggregate.

Die Volumenanteile von TEP in den Aggregaten waren bei Ia und Ib mit Werten zwischen 4% und 3% respektive am höchsten. Alldredge & Crocker (1995) berechneten in einem Modell, daß nur 0,5-2 % des Aggregatvolumens von TEP eingenommen werden müßte, um eine Akkumulation von „marine snow“ an Pycnoklinen zu erreichen. Dementsprechend würden die hier in den Aggregaten ermittelten TEP Volumenanteile ausreichen, um die in der Adria häufig auftretenden „false-bottom's“, die Einschichtung von „marine snow“ an Pycnoklinen, zu erklären.

Die taxonomische Zusammensetzung des Phytoplanktons in den Aggregaten entsprach in allen Rolltankinkubationen in etwa der Zusammensetzung der Wasserprobe und der SSW-Fraktion. Die Aggregate der Ansätze Ia und Ib zeigten mit einem Faktor von 1,4 eine leichte Anreicherung der Diatomeen *N. seriata* und *N. closterium*, während bei den Aggregaten aus III keine differentielle Phytoplanktonanreicherung zu erkennen war.

### Sinkgeschwindigkeit der Aggregate

Die Sinkgeschwindigkeit aller Aggregate lag zwischen 40 und 514 m/ Tag (Median: 249 m/ Tag) und zeigte nur eine schwache Beziehung zur Länge (Abb. 52A) oder dem Volumen (Abb. 52B). Im Gegenteil, verglichen mit Sinkgeschwindigkeiten reiner Diatomeenaggregate ohne TEP (vgl. Studie 1) blieben die Sinkgeschwindigkeiten der Adria-Aggregate über einen weiten Längenbereich nahezu konstant.

Die aus der Sinkgeschwindigkeit berechneten „excess densities“ ( $\Delta\rho$ ) der Aggregate stiegen für die Inkubationen Ia und Ib mit dem Verhältnis der Achsen Min.: Maj. an (Abb. 53A), eine Abhängigkeit, die bei den in II und III gebildeten Aggregaten nicht zu erkennen war (Abb. 53B).

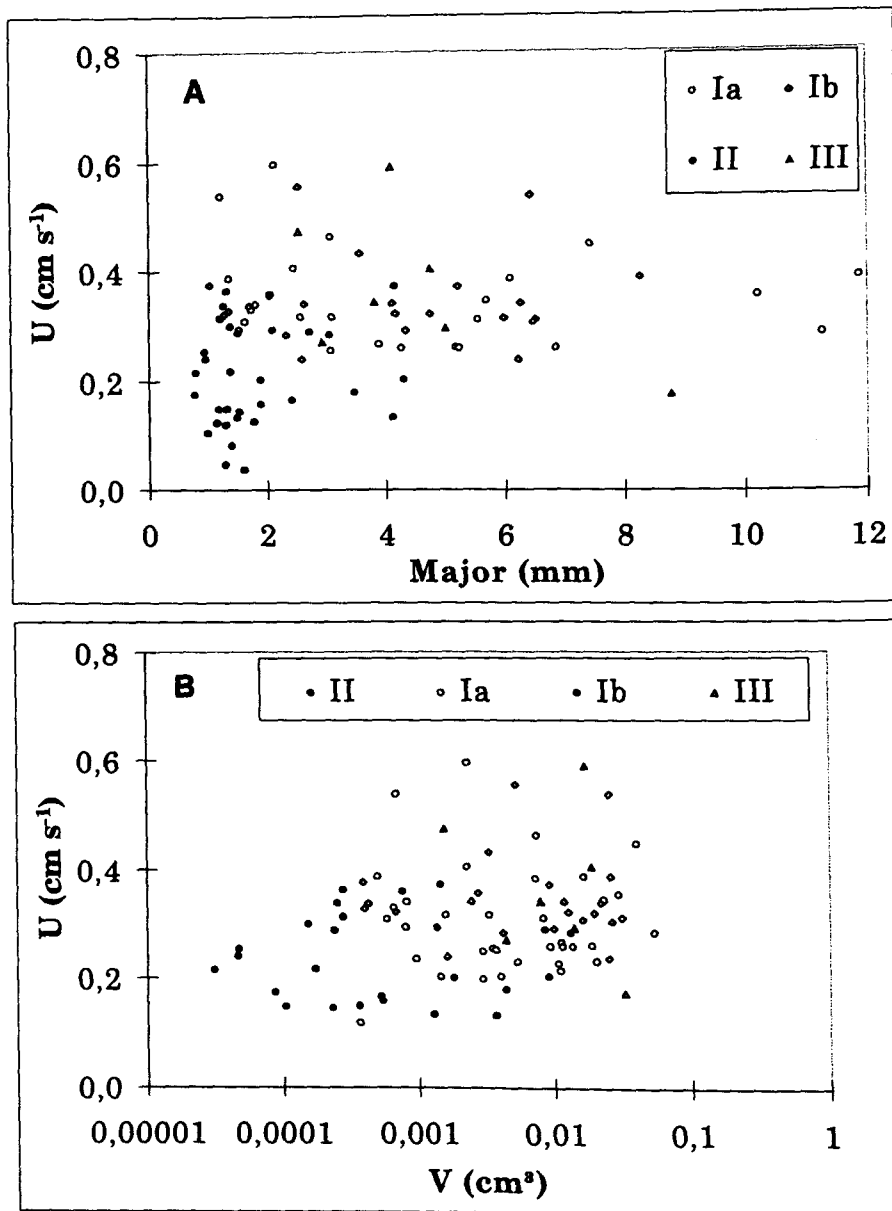


Abb. 52: Änderung der Sinkgeschwindigkeit ( $U$ ,  $\text{cm s}^{-1}$ ) mit A: der Länge (Major, cm) und B: dem Volumen ( $V$ ,  $\text{cm}^3$ ) von Aggregaten, die im Rolltank aus Wasserproben der Nördlichen Adria gebildet wurden.

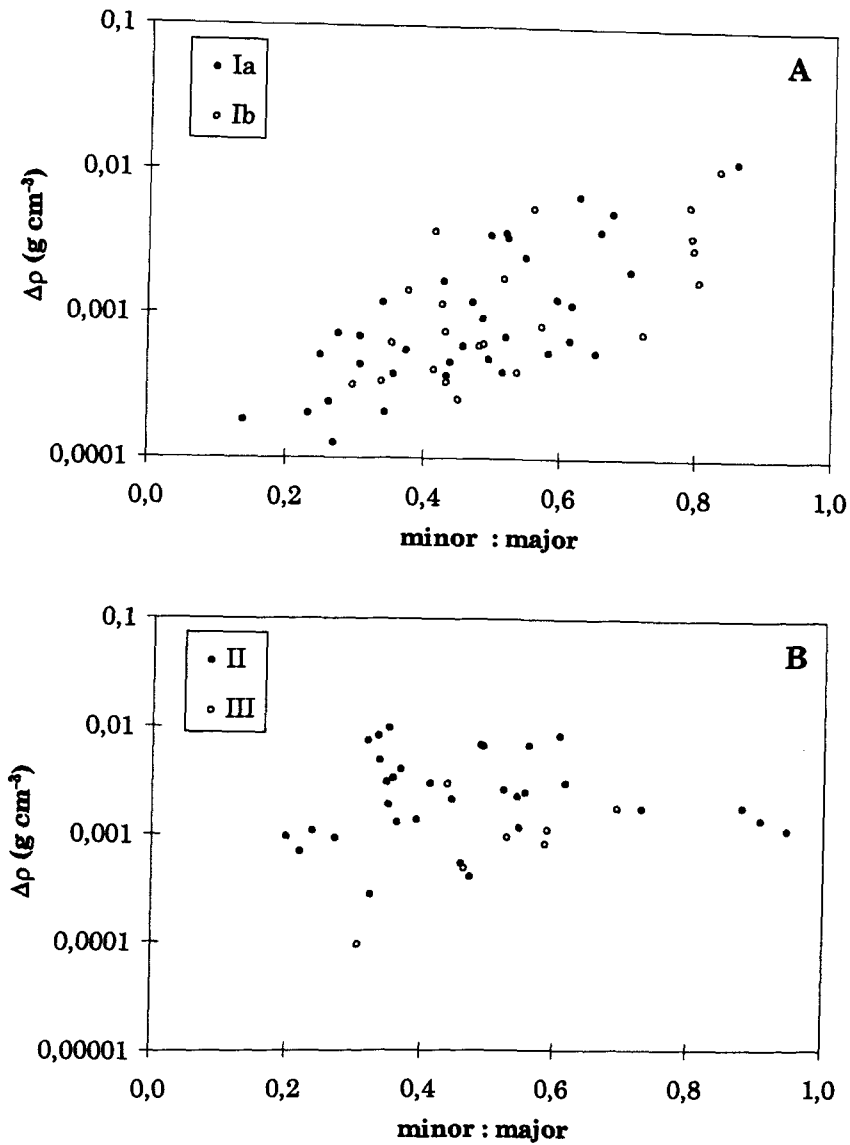


Abb. 53: Änderung der „excess density“ ( $\Delta\rho$ ) mit der Form von Aggregaten in den Rolltankinkubationen Ia und Ib, sowie in II und III.

### TEP- TEP Koagulation unter laminarer Scherung

Die Konzentration von TEP blieb während der Inkubation in der Couette Kammer bei allen Ansätzen nahezu konstant (Tab. 15). Eine Neubildung von TEP war daher nicht zu erkennen. Im Verlauf der Inkubationen stiegen jedoch innerhalb der Ansätze die Standardabweichungen der Messwerte an.

Dies wäre bei fortschreitender TEP Aggregation und gleichem Filtrationsvolumen über die relativ größere Ungleichverteilung großer zu kleiner Partikel erklärbar.

Die Steigung der Größenhäufigkeitsverteilung von TEP,  $dN(l)/d(\log l)$  gegen  $d(\log l)$  mit  $l = \text{Major}$  wurde zwischen  $t_0$  und  $t_{16}$  in allen Schertank Inkubationen deutlich flacher (Tab. 15). Dies deutet darauf hin, daß durch TEP-TEP Koagulationen größere TEP gebildet wurden, wobei gleichzeitig die Anzahl der TEP in den unteren Größenklassen abnahm. Die Bildung größerer TEP in den Proben  $t_{16}$  konnte durch mikroskopische Beobachtung bestätigt werden (Abb. 48c).

Tab. 15: TEP Konzentration und Steigung ( $\beta$ ) der Größenhäufigkeitsverteilung  $N = a(\text{major})^{-\beta}$  von TEP vor und nach der Inkubation in der Couette Kammer. Scherungsrate  $G=0,47 \text{ s}^{-1}$ .

	TEP Konzentration (mg X.E/l)		Steigung der TEP Größenhäufigkeitsverteilung					
	0	16	0			16		
Ansatz	$\bar{x} \pm s$	$\bar{x} \pm s$	$\beta$	$r^2$	n	$\beta$	$r^2$	n
1a	$7,27 \pm 0,031$	$7,98 \pm 1,08$	2,95	0,92	310	2,22	0,91	587
1b	$9,42 \pm 0,314$	$8,04 \pm 0,599$	2,63	0,98	604	2,47	0,97	599
2	$2,55 \pm 0,278$	$3,22 \pm 1,45$	2,88	0,99	661	2,82	0,97	764
3	$0,99 \pm 0,078$	$1,18 \pm 0,12$	2,70	0,92	675	2,20	0,99	273

Die Koagulation von TEP unter laminarer Scherung wurde bereits von Passow & Alldredge (1994) in einem Experiment mit einer *Chaetoceros gracilis* Kultur gezeigt. Die Scherung in ihrem Experiment war mit  $G=30 \text{ s}^{-1}$  jedoch sehr hoch. Die hier gefundenen Ergebnisse zeigen, daß die TEP-TEP Koagulation auch in natürlichen Wasserproben unter moderater und in Vergleich zu natürlichen Systemen realistischen Scherungsraten stattfindet.

#### 4.4. Diskussion

Der Zeitraum dieser Untersuchung im Frühjahr stellte den Beginn der Phytoplanktonentwicklung dar und lag vor bisherigen Untersuchungen über die Verteilung von TEP und die Formation von Aggregaten in der Adria (Stachowitsch, 1990, Schuster & Herndl, 1995). Die hier gefundenen Diatomeenpopulationen scheinen dennoch typisch für die Adria auch zu anderen Zeiten im Jahr, zu sein. (Monti et al., 1995). Die ermittelten TEP Konzentrationen lagen mit Werten zwischen  $1\text{--}10\text{ mg dm}^{-3}$  Xanthan Äquivalenten um 1-2 Größenordnungen höher als vergleichbare Messungen in anderen Schelfgebieten und unterstreichen die außergewöhnliche Produktion von Mucopolysacchariden in der Adria. Die Ursache für die hohe TEP Konzentration könnte in der verstärkten Exsudation von Polysacchariden bei Phosphat-limitierten Zellen liegen (Myklestad & Haug, 1972, Fogg, 1990). Kaltenböck und Herndl (1991) fanden während hoher Abundanzen von amorphen Aggregaten in der Adria gelöste N:P Verhältnisse von bis zu 70 (vgl. Redfield Ratio N:P ca. 16) und eine Exsudation von bis zu 80% der Primärproduktion. Die in dieser Untersuchung gemessenen Phosphatkonzentrationen sowie N:P Verhältnisse von  $<13$  legen jedoch keine Phosphatlimitation des Phytoplanktons nahe.

Das Auftreten von großen, langgestreckten Mucusaggregaten (Stringer) ist ein bekanntes Phänomen in der Adria (Kaltenbröck & Herndl, 1992, Herndl et al., 1992) und wurde zeitlich nach der Bildung von eher sphärischen Aggregaten (Flocken) beobachtet (Stachowitsch et al., 1990). Die Rolltankexperimente dieser Untersuchung haben gezeigt, daß Stringer in den Inkubationen mit hoher TEP Konzentration (Ia und Ib) und einem hohem Verhältnis von TEP : Trockengewicht (TG) am häufigsten waren. In diesen Proben wurden darüber hinaus höhere TEP Volumenanteile und geringere Werte der „excess density“ gemessen als in den Inkubationen, in denen die Aggregate eher Flocken glichen.

Durch die Bildung von Aggregaten über „differential settlement“, wie in den Rolltankinkubationen simuliert, wurden aber nicht alle TEP aus der Wasserprobe entfernt. Im Gegenteil, die TEP : TG Verhältnisse im nicht aggregierten Umgebungswasser waren nach der Aggregation höher als in den Aggregaten selbst.

Die Beobachtung, daß TEP im Verhältnis zu soliden Partikeln in Aggregaten, die durch „differential settlement“ gebildet wurden, unterrepräsentiert sind, konnte bereits in früheren Untersuchungen gemacht werden (s. Studie 1 und Studie 3). Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß TEP im Gegensatz zu soliden Partikeln nicht sinken und daher bei dem im Rolltank vorherrschenden „differential settlement“ nur passiv von sinkenden Partikeln „eingefangen“ werden. Besonders unter ruhigen Wetterbedingungen, wie sie während dem massiven Auftreten von Mucusaggregaten in der Adria typisch sind (Müller-Niklas et al., 1994), wird wenig Scherung im Wasser induziert. Die Kollision von Partikeln über „differential settlement“ wird auch hier der wahrscheinlichste Weg zur Aggregation sein. Neben der verstärkten Bildung von TEP durch höhere Exsudationsraten unter Phosphat-Limitierung könnte also auch eine physikalische Akkumulation von TEP in der oberen Wassersäule stattfinden.

Die bei hohen TEP Konzentrationen stattfindende Kollision von TEP-TEP führt dann zur Bildung größerer TEP, wie sie auch von Schuster & Herndl (1995) später im Jahr gefunden wurden. Je größer die TEP-TEP Aggregate werden, desto relativ mehr solide Partikel können anhaften, ohne daß die Sinkgeschwindigkeit wesentlich erhöht wird. Aggregate mit einem hohen Anteil an soliden Partikeln sinken demgegenüber weiterhin ab. Spielt man diese Entwicklung weiter durch, so wäre die Folge, daß immer größere Aggregate sich aufgrund eines immer höheren TEP Anteils in der Wassersäule halten können. Geht man davon aus, daß das Achsenverhältnis der Aggregate mit zunehmendem TEP Volumenanteil abnimmt, d.h. daß die Aggregate umso länglicher werden, je mehr TEP sie beinhalten, so sind die, in den Sommermonaten in der Adria auftretenden, „Riesen-Stringer“ das sichtbare Beispiel für diese Entwicklung.

### III. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Beschreibung mariner Aggregate, ihrer Bildung, Zusammensetzung und Sinkgeschwindigkeit. Die Untersuchungen hierzu wurden während der Frühjahrsblüte der Diatomeen in der westlichen Ostsee sowie in der Nördlichen Adria durchgeführt und durch experimentelle Arbeiten mit Diatomeenkulturen ergänzt.

Die Aggregation hängt von der Klebrigkeit (Stickiness) der Partikel ab und von physikalischen Faktoren, die die Kollisionsrate bestimmen. Die Messung der Partikelstickiness erfolgte in dieser Arbeit mit einer Couette-Kammer. Zur Untersuchung der biochemischen und taxonomischen Zusammensetzung wurden Aggregate im Labor mit einem Rolltank gebildet. Die Messung der Sinkgeschwindigkeit, Größe und Form der Aggregate erfolgte simultan während ihrer Bildung im Rolltank mit Hilfe digitaler Bildverarbeitung.

Die wesentlichen Ergebnisse sind:

#### 1. Zur Bildung von Aggregaten

Die Messung der Partikelstickiness mit einer Couette-Kammer ergab, daß die Koagulationseffizienz im Verlauf von Diatomeenblüten zwischen 0% und 100% variieren kann. Die Koagulationseffizienz von Partikeln in natürlichen Wasserproben war abhängig von dem Verhältnis zwischen der Biomasse und der Konzentration transparenter exopolymerer Partikel (TEP). Innerhalb einer Probe variierte die Stickiness in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Im Größenbereich der Diatomeen wurden i. a. die höchsten Werte gemessen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei einigen Diatomeenarten, vor allem bei pennaten Diatomeen, die Kieselschale von exopolymeren Zuckerverbindungen bedeckt ist. Diese konnten durch den polysaccharidspezifischen Farbstoff Alcian Blau, der auch zum Nachweis von TEP verwendet wird, nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, daß die auf der Zelloberfläche gebundenen



Polysaccharide den Diatomeen eine hohe Stickiness - ähnlich der von TEP - verleihen. Diese Annahme wurde gestützt durch die Beobachtung, daß bei der pennaten Diatomee *Nitzschia closterium*, die Stickiness mit der Zunahme des TEP : Zelle Verhältnisses nicht mehr anstieg.

#### 2. Zur Zusammensetzung von Aggregaten

Sowohl die biochemische als auch die taxonomische Zusammensetzung der im Rolltank gebildeten Aggregate unterschied sich z.T. deutlich von der im Umgebungswasser.

In 7 von 11 Rolltankexperimenten war eine selektive Anreicherung von partikulärem Kohlenstoff in den Aggregaten nachweisbar. Die Anreicherung betrug zwischen 5% und 40% und stieg i.a. mit der auf die Biomasse bezogene TEP Konzentration an.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß im Aggregat die kohlenstoffreichen TEP an solide Partikel gebunden sind. Im suspendierten Zustand sind TEP mit den für die POC Analyse verwendeten Glasfaserfiltern dagegen nicht quantitativ erfaßbar.

Die absolute TEP Konzentration in den Aggregaten war um 2-3 Größenordnungen höher als im Umgebungswasser der Aggregate. Der auf die Biomasse bezogene TEP Gehalt war demgegenüber in 11 von 12 Rolltankexperimenten in den Aggregaten signifikant geringer als im Umgebungswasser.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß TEP, im Gegensatz zu soliden Partikeln nicht sinken und daher bei dem im Rolltank vorherrschenden Kollisionsmechanismus der Partikel, dem „differential settlement“, nur passiv von sinkenden, soliden Partikeln „eingefangen“ werden. Dieser Effekt kann auch auf natürliche Systeme übertragbar sein und könnte zum Beispiel die Akkumulation von TEP in der Wassersäule der Nördlichen Adria unter ruhigen Wetterbedingungen erklären.

Einige Diatomeenarten waren selektiv in den Aggregaten angereichert. Dazu gehörten in der Ostsee pennate Diatomeen, im besonderen der Gattung *Nitzschia*, verschiedene Arten der Gattung *Thalassiosira* sowie die Sporen der blütenbildenden Art *Detonula confervacea*.

#### 3. Zur Sinkgeschwindigkeit und Geometrie von Aggregaten

Die Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten wurde in dieser Arbeit mit einer neu entwickelten Methode empirisch bestimmt. Die aus der Sinkgeschwindigkeit abgeleitete Dichtedifferenz („excess density“) der Aggregate war sowohl über die Analyse der fraktalen Dimension der Aggregate als auch über die Messung der Porosität reproduzierbar.

Die Sinkgeschwindigkeit variierte sowohl mit der Größe als auch mit der Zusammensetzung der Aggregate.

Die Sinkgeschwindigkeit ( $U$ ,  $\text{cm s}^{-1}$ ) von Aggregaten einer *Nitzschia closterium* Kultur stieg mit dem äquivalenten Kugeldurchmesser ( $ESD$ ,  $\text{cm}$ ) an, entsprechend  $U=1,89(ESD)^{0,55}$ . Für Aggregate, die im Verlauf der Frühjahrsblüte aus natürlichen Wasserproben der Kieler Bucht gebildet wurden, ergaben sich Funktionen zwischen  $U=0,96(ESD)^{1,04}$  und  $U=1,93(ESD)^{0,60}$ .

Der Einfluß transparenter exopolymerer Partikel (TEP) auf die Form und Sinkgeschwindigkeit von Aggregaten war vielfältig.

Generell wurde beobachtet, daß das Verhältnis der Aggregatachsen (Kurzachse zur Längsachse mit der Längsachse parallel zur Sinkrichtung) mit dem TEP Gehalt abnahm. Aggregate mit einem hohen TEP Anteil zeigten die typische, längliche Stringer Form.

Je größer der TEP Anteil in Aggregaten war, desto geringer war die Sinkgeschwindigkeit und desto geringer war der Anstieg der Sinkgeschwindigkeit mit der Größe der Aggregate. Ein Beispiel hierfür waren die Aggregate, die aus Wasserproben der Nördlichen Adria gebildet wurden. Mit

einem TEP Volumenanteil zwischen 3% und 4% war die Zunahme der Sinkgeschwindigkeit mit der Größe der Aggregate nahezu aufgehoben.

Eine Erklärung für die Abnahme der Sinkgeschwindigkeit mit dem TEP Gehalt ergab sich aus der Berechnung der „excess density“ ( $\Delta\rho$ ). Je größer der TEP Anteil war, desto geringer war  $\Delta\rho$  und desto größer war die Abnahme von  $\Delta\rho$  mit der Größe der Aggregate.

## Summary

In pelagic ecosystems the coagulation of suspended particles leads to the formation of macroscopic aggregates (marine snow) whose sinking velocities can exceed several fold those of their individual components. Through their sedimentation below the surface mixed layer aggregates thus mediate the sequestration of photosynthetically fixed organic carbon to the oceans' interior.

The occurrence of marine aggregates has commonly been observed during the course of diatom blooms, and microscopical analyses have revealed the presence of previously unrecognised discrete particles that are visible after staining with the polysaccharide specific dye alcian blue. The importance of these transparent exopolymer particles (TEP) for the formation of aggregates is assumed to be based upon their enhancement of coagulation efficiency. Transparent exopolymer particles are formed via coagulation of dissolved and colloidal exsudates that are released by phytoplankton, specially from diatoms.

The objectives of this work were to investigate in detail the formation, composition and sinking velocity of marine aggregates with special emphasis on the importance of TEP. This involved field studies of natural populations during the spring bloom of diatoms in the Western Baltic and Northern Adriatic Seas as well as experimental work on diatom cultures.

In addition to the factors that determine the collision rate between particles, such as particle concentration, size and physical forcing, the rate of aggregation is controlled by the efficiency with any two particles that collide adhere. In this work the sticking efficiency was determined empirically using a Couette Chamber. For biochemical and taxonomic analysis of aggregate composition, aggregates were formed on a roller table. Measurements of the size, shape and settling velocity of aggregates during their formation were conducted using digital image analysis.

#### Results:

##### 1. Aggregate formation:

Measurements of particle stickiness ( $\alpha$ ) revealed that during natural diatom blooms coagulation efficiency varied between 0% and 100% and was related to the ratio of biomass : TEP. Within discrete samples coagulation efficiency varied along the solid particle size spectrum. The highest values for  $\alpha$  were usually found in the size range of diatom cells. One explanation might be that the frustules of certain diatom species, for example *Nitzschia closterium*, are covered by a sheath of exopolymer saccharides. It was assumed that exopolymers that were bound *a priori* to the cell surface caused high stickiness of diatoms similar to those of pure TEP. This hypothesis was supported by the finding that the coagulation efficiency of *N. closterium* was independent of the cell specific TEP concentration.

##### 2. Aggregate composition:

The biochemical and taxonomic composition of formed on the roller table aggregates from water with a mixed algal population showed selective aggregation.

In 7 of 10 experiments a progressive enrichment of particulate organic carbon (POC) within the aggregated fraction was measured. Enrichment factors ranged from 1.05 to 1.4 and decreased with increasing ratios of biomass : TEP. It was supposed that this might be due to methodological problems concerning measurements of POC. Transparent exopolymer particles that are bound to solid particles within an aggregate can be retained on glass fibre filters while single TEP may pass through the mesh.

The absolute TEP concentration within the aggregate fraction was 2-3 orders of magnitude higher than in the surrounding sea water. However, related to biomass, the TEP fraction within aggregates was lower than in the surrounding seawater in 11 of 12 experiments.

It was assumed that, if the dominant mechanism of particle collision is via differential settlement, the almost neutrally buoyant TEP are captured passively by particles that underlay more gravitational settling. Hence, the coagulation of TEP inside the rolling cylinder is driven mainly by the probability of collision with sinking particles. This may also be applicable to natural systems where the generation of turbulence is low and may explain the finding of huge amounts of TEP in the water column of the Northern Adriatic during a period of calm weather in spring 1996.

Certain diatom species of the Baltic such as members of the geni *Nitzschia* and *Thalassiosira* as well as resting spores of *Detonula confervacea* were found to be enriched in aggregates formed on the roller table

#### 3. Settling velocity and geometry of aggregates

A simple method for the measurement of aggregate settling velocity ( $U$ ) within the rolling cylinder was developed. Excess densities ( $\Delta\rho$ ) of aggregates calculated from their settling velocities were reproducible from measurements of porosity of manually isolated aggregates as well as from analysis of their fractal dimensions.

### III. Zusammenfassung

Settling velocities were found to vary with size as well as with composition of aggregates. For aggregates of *Nitzschia closterium*  $U$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ) was related to the equivalent spherical diameter (ESD,  $\text{cm}$ ) according to  $U = 1,89 (\text{ESD})^{0,55}$ , while aggregates of field samples taken during a spring bloom in the Baltic 1996 showed relations between  $U = 0,96 (\text{ESD})^{1,04}$  and  $U = 1,93 (\text{ESD})^{0,60}$ .

The higher the TEP fraction inside an aggregate, the lower was the absolute value of  $U$  as well as the increase of  $U$  with size. For example, aggregates that were formed from field samples taken in the Northern Adriatic had TEP contents between 0.4 %vol. and 4 %vol.. For aggregates having a TEP volume fraction higher than 3% no relationship between settling velocity and size was established. One explanation is, that TEP reduced  $\Delta\rho$  of aggregates. The higher the TEP content of an aggregate, the lower was  $\Delta\rho$  and the higher was the decrease of  $\Delta\rho$  with size.



## List of figures and tables

**Fig. 1:** Illustration of the three main collision mechanisms that lead to the formation of marine aggregates: A) Brownian motion, B) differential settlement and C) shear.

**Fig. 2:** Scheme of digital image analysis performed on marine aggregates.

**Fig. 3:** Decrease of the slope ( $\beta$ ) of particle size spectrum during the course of an aggregation experiment with the marine diatom *Chaetoceros neogracilis*.

**Fig. 4:** Scheme of a rolling cylinder, top-view. In case of solid body rotation the trajectories of aggregates formed inside the rolling cylinder are circular around the centre  $r_0$  and the settling speed of aggregates can be calculated from position changes in the vertical plane.

**Fig. 5:** Geometric illustration of equation 6. For  $\Phi > 0^\circ$  the vertical velocity ( $U_v$ ) of an object in the x-y plane is lower than the tangential velocity of the fluid ( $U_n$ ) and is given by  $U_v = U_n \cos \Phi$ , with  $\cos \Phi = x/r$ .

**Fig. 6:** Couette chamber, modified from Drapeau and Dam (1993).

**Fig. 7:** Decrease in particle concentration during coagulation in a Couette chamber. Semi-schematic illustration of results given from an aggregation experiment with a diatom culture. Left hand: particle size spectra, measured with the Coulter Counter. Right hand: absolute concentration (logarithmic scale).

**Fig. 8:** Illustration of temporal changes in the particle size spectrum due to coagulation (left hand) and of parameter variability (stickiness ( $\alpha_i$ ) and slope of size spectra) with the lower boundary of the size spectra. Case 1 (upper diagram): assuming coagulation of only one type of particles. Case 2 (lower diagram): assuming the presence of two types of particles, whereby the smaller one is numerically abundant but does not coagulate.

**Fig. 9 a-c:** a) Microaggregates of *N. closterium*, experiment A; b) macroaggregates of *N. closterium*, experiment B; c) Cells of *N. closterium* entangled with amorphous particles (TEP), experiment C.

**Fig. 10:** Increase of settling velocity ( $U$ , cm s<sup>-1</sup>) with the equivalent spherical diameter (ESD, cm) of *N. closterium* aggregates.

**Fig. 11:** Increase of the Reynolds number with the equivalent spherical diameter (ESD, cm) of *N. closterium* aggregates.

**Fig. 12:** Decrease of excess density ( $\Delta\rho$ , g cm<sup>-3</sup>), calculated from sinking velocity measurements, with the major length (cm) of *N. closterium* aggregates.

**Fig. 13:** Decrease of nitrate and phosphate concentrations during the senescence of a diatom bloom.

**Fig. 14:** Variability of the *chl a* content, POC concentration and particulate C:N ratio during the course of a diatom bloom (24.3.-11.4.1997).

**Fig. 15:** Succession of phytoplankton species during the decline of the bloom.

**Fig. 16:** Numerical abundance of transparent exopolymer particles (TEP) and solid particles during the senescence of the diatom bloom.

**Fig. 17:** Volume concentration of TEP and solid particles during the senescence of a diatom bloom.

**Fig. 18:** Variability of the slope ( $\beta$ ) of TEP size spectrum and solid particle size spectrum ( $N=a(ESD)^{-\beta}$ ) during the senescence of a diatom bloom.

**Fig. 19:** Increase in TEP concentration in the course of a diatom bloom.

**Fig. 20:** Regression of microscopically determined TEP - area ( $\text{mm}^2 \text{ dm}^{-3}$ ) versus photometrically measured TEP concentration ( $\mu\text{g Xanthan equivalent dm}^{-3}$ ).

**Fig. 21:** Increase of particle stickiness ( $\alpha_{\text{ges.}}$ ) during the senescence of a diatom bloom. Solid bars:  $\alpha_{\text{ges.}}$  calculated from volume concentration of solid particles. Contour bars:  $\alpha_{\text{ges.}}$  calculated from volume concentration of solid particles and TEP.

**Fig. 22:** Relation between stickiness ( $\alpha_{\text{ges.}}$ ) and TEP concentration, *chl a* content and particulate C:N ratio. Left hand: values of  $\alpha_{\text{ges.}}$  corrected for the TEP volume concentration.

**Fig. 23:** Increase of stickiness with the *chl a* weight specific TEP concentration. Open circles: values of  $\alpha_{\text{ges.}}$  corrected for the TEP volume concentration.

**Fig. 24:** Variability of stickiness ( $\alpha_i$ ) with the lower boundary of the particle size classes.

**Fig. 25:** Sampling area at the western Kiel Bight, spring 1996.

**Fig. 26:** Vertical distribution of silicate, phosphate and nitrate in the water column at the beginning of the field study.

**Fig. 27:** Vertical distribution of *chl a* and opal in the course of the spring bloom 1996 at the Kiel Bight.

**Fig. 28:** Spectral distribution of solid particle volume concentration during a diatom bloom (6.3.-9.4.96). A: 2m depth. B: 15m depth.



**Fig. 29:** Variability of the slope ( $\beta$ ) of particle size spectra  $N = a(\text{ESD})^{-\beta}$  of solid particles ( $4\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ ) during the course of a spring bloom: A: 2m depth. B: 15m depth.

**Fig. 30:** Species composition of the diatom spring bloom in the upper water column (1m depth).

**Fig. 31:** Selective enrichment of diatom species in the lower water column (20m depth and 15m depth on 14.3. and 18.3. ). Presented are species with an enrichment factor of  $E > 1$ .

**Fig. 32:** Relative abundance of the main diatom species in the upper water column (2m) and in the sediment trap on 6. 3. and on 22. 3. 1996.

**Fig. 33:** Diatom abundance and TEP concentration during the course of the spring bloom; relative scale.

**Fig. 34:** A: Increase of TEP concentration with the concentration of opal in the upper water column (0-15 m). B: Increase of TEP concentration with *chl a*.

**Fig. 35:** Decrease of the ratio  $\text{TEP}:\text{chl } a$  with the concentration of opal in the upper water column (0-5m).

**Fig. 36:** A: Digitised picture of macroaggregates formed on the roller table. B: Diatoms and amorphous material were the main components of macroaggregates.

**Fig. 37:** Size and shape of aggregates formed on the roller table. Experiments were run from 11.3-28.3.96.

**Fig. 38:** Increase of settling velocity ( $U$ ) with the size (ESD) of aggregates formed on the roller table.

**Fig. 39:** Decrease of excess density ( $\Delta\rho$ ) with the size (major) of aggregates formed on the roller table. The slope of the function  $\Delta\rho = a(\text{major})^{-b}$  varied between  $b = 1,10$  on 18.3. and  $b = 1,64$  on 28.3..

**Fig. 40:** Volume fraction of coagulated particles after 48h of incubation on the roller table. A: relative to volume fraction of solid particles prior to incubation ( $A_{WP}$ ); B: relative to volume fraction of solid particles in the growth control ( $A_{WKO}$ ) after 48h.

**Fig. 41:** Increase of volume fraction of coagulated particles with the volume concentration of solid particles in the growth control after 48h (A) and with TEP concentration of water samples (B). Data are given as mean values for the measurements from 6.3. to 9.4.. Measurements from 14.3. (solid circles) have not been included in the calculation of  $r^2$ .

**Fig. 42:** Differential aggregation of diatom species. Enrichment factors (E) were calculated comparing species composition of the aggregate fraction to species composition of the surrounding seawater. Note that the bloom forming diatom *Detonula confervacea* was never enriched in the aggregate fraction.

**Fig. 43:** Variation of the slope ( $d(\ln C(t))/d(t)$ ) and of particle stickiness ( $\alpha_i$ ) with the lower boundary of the particle size spectrum (field sample from 11.3.96 taken at 2m depth).

**Fig. 44:** A) Linear relation of the stickiness of particles  $>4,0 \mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{4,0 \mu\text{m}}$ ) with the stickiness of particles  $>6,4 \mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{6,4 \mu\text{m}}$ ). B) Increase of  $\alpha_{6,4 \mu\text{m}}$  with the ratio of TEP to solid particle volume. Measurements: Field samples from the upper water column taken during the diatom spring bloom at the Kiel Bight (6.3.-22.3.96).

**Fig. 45:** Summary of results gained from measurements of field samples, with ( $\phi$ ): volume concentration and (B): slope of particle size spectrum and of results gained from aggregation experiments, with ( $A_{WKO}(\%)$ ): volume fraction of the coagulated material and ( $\alpha$ ): particle stickiness.

**Fig. 46:** Conceptual model of aggregate formation in the course of a diatom bloom.

**Fig. 47:** Sampling area at the northern Adriatic Sea in spring 1996.

**Fig. 48:** a) Macroaggregates formed of surface samples during roller table incubation. b) The diatom *Bacteriastrum furcatum* was the dominant species during the spring bloom at the northern Adriatic Sea 1996. c) Single phytoplankton cells (arrow) were entangled with transparent exopolymer particles (TEP).

**Fig. 49:** Depth distribution of TEP on stations Ia, Ib and II.

**Fig. 50:** Size spectrum of TEP, relative abundance, within field samples taken from the upper water column at stations Ia, Ib and II as well as from 35m depth on station III.

**Fig. 51:** Decrease of the ratio minor axis : major axis with the maximum length (major) of aggregates formed of surface samples Ia and Ib during roller table incubation (A). In comparison, shape of aggregates formed during incubations II and III was heterogeneous within the observed size range (B).

**Fig. 52:** Variability of settling velocity ( $U$ ,  $\text{cm s}^{-1}$ ) with A: major axis (cm) and B: volume ( $\text{cm}^3$ ) of aggregates formed on the roller table.

**Fig. 53:** Variability of excess density ( $\Delta\rho$ ) with the shape of aggregates formed during incubations Ia and Ib (A) as well as during II and III (B).

**Tab. 1:** List of applied methods for seawater analysis.

**Tab. 2:** Dilution plan for the incubation experiments with the marine diatom *Nitzschia closterium*.

**Tab. 3:** Stickiness ( $\alpha_{\text{ges.}}$ ) of *N. closterium* measured during three experiments with different TEP : cell ratios of the inoculate.

**Tab. 4:** Particulate matter composition of the incubation media, aggregates (AG) and surrounding seawater of aggregates (SSW) in the experiments with *N. closterium*.

**Tab. 5:** Size and shape of *N. closterium* aggregates formed on the roller table. Min. : Maj.: ratio of minor length to major length, OV: visible aggregate volume.

**Tab. 6:** Porosity ( $p$ ) and excess density ( $\Delta\rho$ ) of *N. closterium* aggregates with different TEP : cell ratios. Experiments A-C.  $\Delta\rho$ : excess density derived from sinking velocity measurements,  $\Delta\rho^*$ : excess density calculated from measurements of aggregate porosity.

**Tab. 7:** Two-dimensional (D2) and three-dimensional (D3) fractal dimensions of *N. closterium* aggregates formed on the roller table. Incubation experiments A-C.

**Tab. 8:** List of stations and depths used for field sampling during the examination of the spring bloom at the Kiel Bight.

**Tab. 9:** Regression parameters for the relation between sinking velocity ( $U, \text{m d}^{-1}$ ) and size (ESD, mm) of aggregates formed on the roller table.

**Tab. 10:** Porosity and excess density of aggregates formed from surface samples of the Kiel Bight.

**Tab. 11:** Comparison of particulate matter composition within the fractions: field sample (WP), aggregates (AG) and surrounding seawater (SSW) in the course of the study.

**Tab. 12:** Coagulation efficiency of particles  $> 4\mu\text{m}$  ESD ( $\alpha_{4,0\mu\text{m}}$ ) and of particles  $> 6,4\mu\text{m}$  ( $\alpha_{6,4\mu\text{m}}$  ESD) sampled during the field study at the Kiel Bight.

**Tab. 13:** List of TEP concentrations measured at different oceanographic regions.

**Tab. 14:** Chemical and biological characteristics of the fractions: field samples, aggregates and surrounding seawater of aggregates (SSW) from sampling stations I-III at the Northern Adriatic Sea.

**Tab. 15:** TEP concentration and slope of TEP size spectra within field samples prior and after incubation in a Couette chamber. The shear rate inside the chamber was  $G=0,47 \text{ s}^{-1}$ .

**Literatur:**

Allredge A. L. (1979). The chemical composition of macroscopic aggregates in two neritic seas. *Limnol. Oceanogr.* 24. 5: 855-866.

Allredge, A. L. und Gottschalk, C. C. (1988). In situ settling behavior of marine snow. *Limnol. Oceanogr.* 33. 3: 339-351

Allredge A. L. und Silver M. W. (1988). Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Prog. Oceanogr.* 20: 41-82.

Allredge, A. L. und Gottschalk, C. C. (1989). Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep-Sea Res.* 36: 159-171.

Allredge, A. L., Passow, U. und Logan, B. E. (1993). The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean. *Deep-Sea Res.* 40. 6: 1131-1140.

Allredge A. L., Gottschalk, C. C., Passow, U. und Riebesell, U. (1995). Mass aggregation of diatom blooms: Insights from a mesocosm study. *Deep-Sea Res.* II. 42. 1: 9-27.

Allredge, A. L. und Crocker, K. M. (1995). Why do sinking mucilage aggregates accumulate in the water column? *The Science of the Total Environment.* 165: 15-22.

Asper, V. L. (1987). Measuring the flux and sinking speed of marine snow aggregates. *Deep-Sea Res.* 34. 1: 1-17.

Asper, V. L., Deuser, W. G., Knauer, G. A. und Lorenz, S. E. (1992). Rapid coupling of sinking particle fluxes between surface and deep ocean waters. *Nature* 357: 670-672.

Backhaus, K., Erichson, B., Plinke, W., Schuchard-Fischer, C. und Weiber, R. (eds.) (1980). *Multivariate Analysemethoden.* Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. pp.: 404.

Bodungen, B. von (1975). Der Jahresgang der Nährsalze und der Primärproduktion des Planktons in der Kieler Bucht unter Berücksichtigung der Hydrographie. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde.*

Bodungen, B. von, Bröckel, K. von, Smetacek, V. und Zeitzschel, B. (1981). Growth and sedimentation of the phytoplankton spring bloom in the Bornholm Sea (Baltic Sea). *Kieler Meeresforsch.* 5: 49-60.

- Bodungen, v. B., Wunsch, M. und Fürderer (1991). Sampling and analysis of suspended particles in the N. Atlantic. In: Hurd, D. C. und Spencer, D-W. (eds.). Marine particles: Analysis and characterization. Geophys. Monogr. 63: 472 pp.
- Bodungen, B. von und Zeitzschel, B. (1996). Phytoplankton. In: Rheinheimer, G. (ed.). Meereskunde der Ostsee. 2. Aufl.: 339 pp.
- Bronstein, I. N. und Semendajew, K. A. (eds.) (1976). Taschenbuch der Mathematik. Verlag Harri Deutsch. pp.: 585.
- Chen S. und Eisma D. (1995). Fractal geometry of in-situ flocs in the estuarine and coastal environments. Neth. J. of Sea Res. 32. 2 :173-182.
- Chin W., Orellana M. V. und Verdugo P. (1998). Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymer gels. Nature 39: 568-572.
- Coulter W. H. (1957). High speed automatic blood cell counter and cell size analyser. Proc. of the Nat. Electr. Conf.: 1034-1042.
- Crocker, K. M. und Passow, U. (1995). Differential aggregation of diatoms. Mar. Ecol. Prog. Ser. 117: 249-257.
- Dam, H. G. und Drapeau, D. T. (1995). Coagulation efficiency, organic-matter glues and the dynamics of particles during a phytoplankton mesocosm study. Deep-Sea Res. II. 42.1: 111-123.
- Drapeau, D. T. und Dam, H. G. (1993). An improved flocculator design for use in particle aggregation experiments. Limnol. Oceanogr. 39. 3: 723-729.
- Decho, A. W. (1990). Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes. Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev. 28: 73-153.
- Durbin, E.G. (1978). Aspects of the biology of resting spores of *Thalassiosira nordenskioeldii* and *Detonula confervacea*. Mar. Biol. 45: 31-37.
- Edgar, L. A. (1983). Mucilage secretions of moving diatoms. Protoplasma. 118: 44-48. In Round, F. E., Crawford, R. M. und Mann, D. G.(eds.) (1990). The diatoms. Cambridge University Press. pp.: 747.
- Eisma, D. (1986). Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries. Neth. J. Sea. Res. 20: 183-199.
- Fogg, G. E. (1990). Massive phytoplankton gel production. Barth, H. und Fegan, L. (eds.). Eutrophication-related phenomena in the Adriatic sea and other Mediteran coastal zones. Water pollution research report 16. Commision of the European Communities Brussels. pp.: 207-212.

#### IV. Literatur

- Fowler, S. W. und Knauer, G. A. (1986). Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Prog. Oceanogr.* 16: 147-194.
- Giani, M. et al. (1992). Marine snow in the Adriatic Sea: a multifactorial study. *Mar. coastal eutroph. Vollenweider, R.A., Marchetti, R. und Viviani. R. (eds.), Elsevier Verlag.*
- Gibbs, R. J. (1985). Estuarine flocs: Their size, settling velocity and density. *J. Geophys. Res.* 90. C2: 3249-3251.
- Grasshof, K., Erhardt, M. und Kremling, K. (eds.) (1983). *Methods of seawater analyses. 2.Auflage. Verlag Chemie. pp: 419.*
- Herndl, G. J., Karner, M. und Peduzzi, P. (1992). Floating mucilage in the Northern Adriatic Sea: the potential of microbial ecological approach to solve the „mystery“. *Mar. coastal eutroph. Vollenweider, R. A., Marchetti, R. und Viviani. R. (eds.), Elsevier Verlag: 525-538.*
- Hewes, C. D. und Holm-Hansen, O. (1983). A method for recovering nanoplankton from filters for identification with the microscope: the filter-transfer-freeze technique. *Limnol. Oceanogr.* 28: 389-394.
- Hill, P. S. (1992). Reconciling aggregation theory with the observed vertical fluxes following Phytoplankton blooms. *J. of Geophys. Res.* 97. C2: 2295-2308.
- Hoagland, K. D., Rosowski, J. R., Gretz, M. R. und Roemer, S. C. (1993). Diatom extracellular polymeric substances: Function, fine structure, chemistry and physiology. *J. Phycol.*, 29: 537-566.
- Hong, Y., Smith, W. O. und White, A.-M. (1997). Studies on transparent exopolymer particles (TEP) produced in the Ross Sea (Antartica) and by *Phaeocystis antarctica* (Prymnesiophyceae). *J. Phycol.* 33: 368-379.
- Horobin, R. W. (1988). *Understanding histochemistry. Selection, evaluation and design of biological stains., Wiley; 496 pp.*
- Hunt, J. R. (1982). Self-similar size distributions during coagulation: theory and experimental verification. *J. Fluid Mech.* 122: 169-185.
- Jackson, G. A. (1990). A model of the formation of marine algal flocs by physical coagulation processes. *Deep-Sea Res.* 37. 8: 1197-1211.
- Jackson, G.A. (1994). Particle trajectories in a rotating cylinder: implications for aggregation incubations. *Deep-Sea Res.* 3: 429-437.
- Jackson, G. A. (1995). TEP and coagulation during a mesocosm experiment. *Deep-Sea Res. II.* 42. 1: 215-222.

#### IV. Literatur

- Jackson, G. A. und Lochmann, S. E. (1992). Effect of coagulation on nutrient and light limitation of an algal bloom. *Limnol. Oceanogr.* 37: 77-89.
- Jähmlich, S. (1995). Untersuchungen zur Partikeldynamik in der Bodengrenzschicht der Mecklenburger Bucht. Dissertation an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel.
- Jeffrey, S. W. und Humphrey, G. F. (1975). New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanzen.* 167: 191-257.
- Kajihara, M. (1971). Settling velocity and porosity of large suspended particles. *J. of the Oceanogr. Soc. Japan.* 27, 4: 158-162.
- Kaltenbröck, E. und Herndl, G. J. (1992). Ecology of amorphous aggregations (marine snow) in the Northern Adriatic Sea. IV. Dissolved nutrients and the autotrophic community associated with marine snow. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 87: 147-159.
- Kiorboe, T. und Hansen, J. L. S. (1993). Phytoplankton aggregate formation: observation of patterns and mechanisms of cell sticking and the significance of exopolymeric material. *J. Plankt. Res.* 15: 993-1018.
- Kiorboe, T., Andersen, K. P. und Dam H. G. (1990). Coagulation efficiency and aggregate formation in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 107: 235-245.
- Kiorboe, T., Lundsgaard, C., Olesen, M. und Hansen, J. L. S. (1994). Aggregation and sedimentation processes during a spring bloom: A field experiment to test coagulation theory. *J. Mar. Res.* 52: 297-323.
- Kilps, J. R., Logan, B. E., Alldredge, A. L. (1994). Fractal dimension of marine snow determined from image analysis of in situ photographs. *Deep-Sea Res.* 41. 8: 1159-1169.
- Kranck, K. und Milligan, T. G. (1988). Macroflocs from diatoms: *in situ* photography of particles in the Bedford Basin, Nova Scotia. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 44: 183-189.
- Kraus, M. (1997). Zur Bildung von TEP (transparent exopolymer particles) in der Kieler Bucht. Diplom- Arbeit. pp.:58.
- Krembs, C. und Engel, A. (1998). Dynamics of transparent exopolymer particles (TEP), during Summer 1995 in the pack ice covered area of the Laptev Sea. *EOS, Transactions, American Geophysical Union.* 79. 1 suppl.: 128.
- Krey, J. (1974). Das Plankton. In: Magaard, L. und Rheinheimer G. (eds.). *Meereskunde der Ostsee.* pp.: 269.

#### IV. Literatur

- Leppard, G. G. (1995). The characterisation of algal and microbial mucilages and their aggregates in aquatic ecosystems. *The science of the total environment*. 165: 103-131.
- Li, X. und Logan, B. E. (1995). Size distribution and fractal properties of particles during a simulated phytoplankton bloom in a mesocosm. *Deep-Sea Res.* 42. 1: 125-138
- Lick, W., Huang, H. und Jepsen, R. (1993). Flocculation of fine-grained sediments due to differential settling. *J. Geophys. Res.* 98. C6: 10279-10288.
- Loebl, J. (ed.) (1985). *Image analysis: Principles & Practice*. A Vickers company: 250 pp.
- Logan, B. E. und Alldredge, A. L. (1989). Potential for increased nutrient uptake by flocculating diatoms. *Mar. Biol.* 101: 443-450.
- Logan, B. E. und Wilkinson D. B. (1990). Fractal geometry of marine snow and other biological aggregates. *Limnol. Oceanogr.* 35. 1: 130-136.
- Logan, B. E., Passow, U., Alldredge, A. L., Grossart, H.-P. und Simon, M. (1995). Rapid formation and sedimentation of large aggregates is predictable from coagulation rates (half-lives) of transparent exopolymer particles (TEP). *Deep-Sea Res. II.* 42. 1: 203-214.
- Mari, X. und Kiorboe, T. (1996). Abundance, size distribution and bacterial colonization of transparent exopolymeric particles (TEP) during spring in the Kattegat. *J. of Plankton Res.* 18. 6: 969-986.
- MacIntyre, S., Alldredge, A. L. und Gotschalk C. C. (1995). Accumulation of marine snow at density discontinuities in the water column. *Limnol. Oceanogr.* 40. 3: 449-468.
- Masliyah, J. H. und Polikar, M. (1980). Terminal velocity of porous spheres. *Can. J. Chem. Eng.* 38: 299-302.
- Mc Cave, I. N. (1975). Vertical flux of particles in the ocean. *Deep-Sea Res.* 22: 491-502.
- Mc Cave, I. N. (1984). Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.* 31. 4: 329-352.
- Meakin, P. (1991). Fractal Aggregates in Geophysics. *Review of Geophysics.* 29. 3: 317-354.
- Monti, M., Welker, C., Dellavalle, G., Casaretto, L. und Fonda Umani, S. (1995). Mucous aggregates under natural and laboratory conditions: a review. *The Science of the total environment*. 165: 145-154.



#### IV. Literatur

- Müller-Niklas, G., Schuster, G., Kaltenöck, E. und Herndl, G. J. (1994). Organic content and bacterial metabolism in amorphous aggregations of the northern Adriatic Sea. *Limnol. Oceanogr.* 39: 58-68.
- Myklestad, S. und Haug, A. (1972). Production of carbohydrates by the marine diatom *Chaetoceros affinis* var. *willei* (Gran) Hustedt. I. Effect of the concentration of nutrients in the culture medium. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 9: 125-136.
- Myklestad, S. (1977). Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms. II. Influence of the N/P ratio in the growth medium on the assimilation ratio, growth rate and production of cellular and extracellular carbohydrates by *Chaetoceros affinis* var. *Willei* (Gran.) Hustedt and *Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 29: 161-179.
- Nöthig, E. M. (1984). Experimentelle Untersuchungen an natürlichen Planktonpopulationen unter besonderer Berücksichtigung heterotropher Organismen. pp.: 105. Diplom Arbeit.
- Passow, U. (1991). Species-specific sedimentation and sinking velocities of diatoms. *Mar. Biol.* 108: 449-455.
- Passow, U. und Alldredge, A. L. (1994). Distribution, size and bacterial colonization of transparent exopolymer particles (TEP) in the ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 113: 185-198.
- Passow, U., Alldredge, A. L. und Logan, B. E. (1994): The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. *Deep-Sea Res.* 40. 2: 335-357.
- Passow, U. und Alldredge, A. L. (1995). Aggregation of a diatom bloom in a mesocosm: The role of transparent exopolymer particles (TEP). *Deep-Sea Res.* II. 42. 1: 99-109.
- Passow, U. und Alldredge, A. L. (1995). A dye-binding assay for the spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles (TEP) in the ocean. *Limnol. Oceanogr.* 40. 7: 1326-1335.
- Redfield, A. C., Ketchum, B. M. und Richards, F. A. (1963). The influence of organism on the composition of sea-water. Hill, M. N. (ed.) (1963). *The sea.*, 2. Aufl. Wiley: 26-77.
- Riebesell, U. (1991). Particle aggregation during a diatom bloom. I. Physical aspects. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 69: 273-280.
- Riebesell, U. (1991). Particle aggregation during a diatom bloom. II. Biological aspects. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 69: 273-280.

#### IV. Literatur

- Riebesell, U. und Wolf-Gladrow, D. A. (1992). The relationship between physical aggregation of phytoplankton and particle flux: a numerical model. *Deep-Sea Res.* 39. 7/8: 1085-1102.
- Riley, G. A. (1943). Physiological aspects of spring diatom flowerings. *Bull. Bingham oceanogr. Coll.* 8. 4: 1-53.
- Rinaldi, A., Vollenweider, R. A., Montanari, G., Ferrari, C. R. und Ghetti, A. (1995). Mucilages in Italian seas: The Adriatic and Tyrrhenian seas during 1988-1991, *Sci. Total Environ.* 165: 165-183.
- Ruiz, J. (1997). What generates daily cycles of marine snow?. *Deep-Sea Res.* 44. 7: 1105-1126.
- Sachs, L. (ed.) (1992). *Angewandte Statistik*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. pp.: 849.
- Schuster, S. und Herndl, G. J. (1995). Formation and significance of transparent exopolymeric particles in the northern Adriatic Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 124: 227-236.
- Shanks, A. L. und Trent J. D. (1980). Marine Snow: sinking rates and potential role in vertical flux. *Deep-Sea Res.* 27A: 137-143.
- Shanks, A. L. und Edmondson, E. W. (1989). Laboratory-made marine snow: biological model of the real thing. *Mar. Biol.* 101: 463-470.
- Sheldon, R. W., Prakash, A. und Sutcliffe W. H. (1972). The size distribution of particles in the ocean. *Limnol. Oceanogr.* 17: 327-340.
- Sheldon, R. W. (1972). Size separation of marine seston by membrane and glass fibre filters. *Limnol. Oceanogr.* 17: 494-498.
- Smayda, T. J. (1969). Experimental observations on the influence of temperature, light and salinity on cell division of the marine diatom, *Detonula confervacea* (Cleve) Gran. *J. Phycol.* 5: 150-157.
- Smetacek, V. S. (1975). Die Sukzession des Phytoplanktons in der westlichen Kieler Bucht. Dissertation an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel.
- Smetacek, V. S. (1985). Role of sinking in diatom live-history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Mar. Biol.* 84: 239-251.
- Stachowitsch, M., Fanuko, N. und Richter, M. (1990). Mucus aggregates in the Adriatic Sea: An Overview of stages and occurrence. *Mar. Ecol.* 11. 4: 327-350.
- Suzuki, N. und Kato, K. (1953). Studies on suspended materials. Marine snow in the sea. I. sources of marine snow. *Bull. Fac. Fish. Hokkaido University.* 4: 132-135.

#### IV. Literatur

- Tokuda, H. (1969). Excretion of carbohydrate by a marine pennate diatom, *Nitzschia Closterium*. Rec. Oceanogr. Works Jap. 10: 109-122. In: Hoagland, K. D., Rosowski, J. R. und Gretz, M. R. (1993). Diatom extracellular polymeric substances: Funktion, fine structure, chemistry and physiology. J. Phycol. 29. 537-566.
- Tooby, P. F., Wick, G. L., Isaacs, J. D. (1977). The motion of a small sphere in a rotating velocity field: a possible mechanism for suspending particles in turbulence. J. of Geophys. Res. 82.15: 2096-2100.
- Trent, J. D., Shanks, A. L. und Silver, M. W. (1978). In situ and laboratory measurements on macroscopic aggregates in Monterey Bay, California. Limnol. Oceanogr. 23. 4: 626-635.
- UNESCO/ ICES/ SCOR/ IAPSO (1981). Background papers and supporting data on the international equation of state of sea water. UNESCO Techn. Pap. Mar. Sci. (Paris). 38.
- Utermöhl H. (1958). Zur Vervollkommenung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. Mitt.. 9: 1-38.
- Waite, A., Olson, R.J., Dam, H.G. und Passow, U. (1995). Sugar-containing compounds on the cell surfaces of marine diatoms measured using concanavalin a and flow cytometry. J. Phycol. 31: 925-933.
- Wells, M. L. (1998). A neglected dimension. Nature 39: 530-531.
- White, F. M. (1974). Viscous fluid flow. McGraw-Hill.

## V. Index

Symbol/ Abk.	Beschreibung	typische Einheit
A	Fläche	$\mu\text{m}^2$
$A_q$	Querschnittsfläche	$\mu\text{m}^2$
$A_{WP}$	Volumenanteil des aggregierten Materials	%
$A_{WKO}$	Volumenanteil des aggregierten Materials (korregiert um Wachstumseffekte)	%
$\alpha_{ges.}$	Gesamt-Stickiness	dimensionslos
$\alpha_1$	Stickiness, spektral aufgelöst	dimensionslos
$\beta$	Steigung der GHV	dimensionslos
$C_d$	Widerstandsbeiwert	dimensionslos
D1	Eindimensionale fraktale Dimension	
D2	Zweidimensionale fraktale Dimension	
D3	Dreidimensionale fraktale Dimension	
ESD	Äquivalenter Kugeldurchmesser	$\mu\text{m}$
ESV	Äquivalentes Kugelvolumen	$\mu\text{m}^3$
$\phi$	Volumenkonzentration	ppm
G	Scherung	$\text{s}^{-1}$
GHV	Größenhäufigkeitsverteilung	
l	Skalierbare Größe	
Major	Längsachse eines Objektes	$\mu\text{m}$
Minor	Kurzachse eines Objektes	$\mu\text{m}$
$\nu$	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
PAR	Photosynthetisch verfügbare Strahlung	$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
P	Perimeter	$\mu\text{m}$
p	Porosität	dimensionslos
$\rho$	Dichte	$\text{g cm}^{-3}$
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz („excess density“)	$\text{g cm}^{-3}$
Re	Reynoldszahl	dimensionslos
S	Salinität	
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
TEP	Transparente exopolymere Partikel	
U	Sinkgeschwindigkeit	$\text{cm s}^{-1}$
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit	$\text{s}^{-1}$
V	Volumen	$\text{l}^3$